N° d'ordre : 141

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice RAULT

1re Thèse. - Préparation, étude cristallographique et magnétique de quelques séries d'oxydes à structure spinelle de formule

$$Mn^{2+}_{1+x}\ M^{3+}_{2(1-x)}\ Ti^{4+}_{x}\ O_4$$

2e Thèse. - Propositions données par la Faculté

soutenues le 1er avril 1965, devant la Commission d'Examen

MM. GAY . . . . . *Président*

GUILLAUD . . . . . } *Examinateurs*

ROHMER . . . . . }

HAGENMULLER . . . . . }

— 1965 —

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

N° d'ordre : 141

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice RAULT

1re Thèse. - Préparation, étude cristallographique et magnétique de quelques séries d'oxydes à structure spinelle de formule

$$Mn^{2+}_{1+x}\ M^{3+}_{2(1-x)}\ Ti^{4+}_{x}\ O_4$$

2e Thèse. - Propositions données par la Faculté

---

soutenues le 1er avril 1965, devant la Commission d'Examen

MM. GAY . . . . . *Président*

GUILLAUD . . . . . } *Examinateurs*

ROHMER . . . . . }

HAGENMULLER . . . . . }

— 1965 —

Université de Bordeaux

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire M. BRUS

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. DAURE	Recteur honoraire de l'Académie de CAEN
M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. QUELET	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

Professeurs

M. DANGEARD	Botanique
M. GENEVOIS	Chimie biologique et Phys. vég.
M. MILLOUX	Calcul infinitésimal
M. CAU	Physique expérimentale
M. BRUS	Chimie
M. AVEL	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Minéralogie
M. LAMARE	Géologie (remplacé par M. EMBERGER)
M. PACAULT	Chimie physique
M. SCHOELLER	Géologie
M. DAVID	Biologie végétale
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques

M. GUIZONNIER ..... Physique
M. HAGET ..... Zoologie expérimentale
M. SEMIROT ..... Astronomie
M. CHASTEL ..... Physique nucléaire
M. HAGENMULLER ..... Chimie minérale
M. ALLARD ..... Chimie
M. CREAC'H ..... Biologie animale S.P.C.N.
M. LOUDETTE ..... Mécanique physique
M. PATY ..... Chimie
M. BORDES ..... Préhistoire
M. SECHET ..... Botanique
M. LAFARGUE ..... Physique - C.S.U. de PAU -
M. BAGANAS ..... Mathématiques
M. VALENTIN ..... Radioélectricité
M. ENNOUCHI ..... Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. EYME ..... Botanique
M. FRAINNET ..... Chimie organique
M. RUAMPS ..... Physique électronique
M. DESCHAMPS ..... Chimie - C.S.U. de PAU -
M. HOARAU ..... Chimie physique
M. LALANDE ..... Chimie appliquée
M. MARCHAND ..... Chimie
Mme TISON ..... Calcul des probabilités
M. GOTTIS ..... Géologie approfondie
M. LEMANCEAU ..... Chimie
M. CLASTRE ..... Cristallographie physique
M. BLONDEL ..... Mathématiques
M. SOURISSEAU ..... Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
M. JOUSSOT-DUBIEN ..... Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
M. MAYER ..... Physique - C.S.U. de PAU -
Mle FAURE-MURET ..... Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mle LAFFITTE ..... Physique M.G.P.
M. ROCH ..... Physique
M. LOCHET ..... Physique
M. VALADE ..... Chimie organique
M. VINDT ..... Biologie végétale
M. REGNIER ..... Mathématiques
M. DESTRIAU ..... Chimie
M. PETIT ..... Physique corpusculaire
M. CLIN ..... Géologie
M. BARAUD ..... Chimie biologique
M. EMBERGER ..... Géologie
M. CARDO ..... Phychophysiologie

M. SIMONOFF ..... Chimie physique
M. BOTHOREL ..... Chimie
M. CHARRU ..... Physique M.P.C.

Maître de conférences honoraire - M. DE PUYMALY

Maître de conférences -

M. BONASTRE ..... Chimie - C.S.U. de PAU -
M. LASCOMBE ..... Chimie
M. RIMPAULT ..... Mathématiques
M. VINH MAU ..... Physique théorique
M. BARETS ..... Biologie animale
M. GROMB ..... Chimie - C.S.U. de PAU -
M. METTETAL ..... Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. BELLON ..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc))
M. HARDY ..... Chimie
M. BERTHE ..... Mathématiques - C.S.U. de PAU -
Mme VINH MAU ..... Physique théorique
M. BOUSSEAU ..... Physique
M. RIBEREAU-GAYON Pascal ..... Chimie organique
M. DUBOST ..... Physique - C.S.U. de PAU -
M. DUPUY ..... Physique - C.S.U. de PAU -
M. MENRATH ..... Physique

Conseiller Administratif - M. LLORENS

Ce travail a été effectué au laboratoire de M. le Professeur HAGENMULLER. Nous exprimons notre profonde gratitude à notre Maître pour l'intérêt amical qu'il nous a témoigné et les conseils judicieux qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

M. GUILLAUD, Directeur de Recherches au C.N.R.S., a donné sa dimension à ce travail en nous accordant l'aide précieuse de son laboratoire. Dans de nombreux entretiens il nous a fait profiter de ses avis sur les aspects magnétiques de ce travail. Il nous fait le grand honneur d'accepter de faire partie de notre Jury. Nous le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre déférente gratitude.

Nous remerions très vivement M. le Professeur GAY qui nous fait le grand honneur de juger notre travail en présidant notre Jury de thèse.

M. le Professeur ROHMER a su par son enseignement éveiller notre attrait pour les sciences physiques, puis guider nos débuts. Nous lui sommes profondément reconnaissant d'avoir bien voulu faire partie de notre Jury et de nous avoir toujours témoigné sa bienveillante sollicitude.

M. LECERF, Chargé de Recherches au C.N.R.S. nous a tout particulièrement aidé. Il nous a confié le sujet de cette thèse et n'a pas ménagé son temps à en suivre la réalisation, mettant à notre disposition les ressources de son expérience et de son esprit scientifique. Nous sommes heureux de pouvoir l'assurer ici de notre profonde reconnaissance.

Nous remercions tout spécialement M. VILLERS, du laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du C.N.R.S. de BELLEVUE de la compétence et de la cordialité qu'il a apportées à

l'étude magnétique et M. le Professeur HARDY pour sa fructueuse et amicale collaboration aux recherches cristallographiques.

Nous remercions également toute l'équipe du Service de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de BORDEAUX et particulièrement M. PLANTE qui nous a secondé très efficacement.

Les oxydes possédant la structure spinelle présentent un très grand intérêt tant sur le plan théorique que sur le plan pratique. Les séries des métaux de transition sont particulièrement importantes : elles ont suscité des études magnétiques qui ont fait progresser nos connaissances fondamentales sur la structure de la matière ; leurs applications industrielles sont nombreuses et variées. Parmi celles-ci nous citerons la catalyse et l'emploi des ferrites dans le domaine des télécommunications et des calculatrices électroniques.

D'un point de vue théorique, les spinelles ont d'abord attiré l'attention des cristallographes, lorsque BARTH et POSNJAK (1) ont constaté que la distribution des cations dans le réseau cristallin ne correspondait généralement pas à une répartition simple. Ce problème a connu un regain d'intérêt considérable depuis que L. NEEL (2), Ch. GUILLAUD (3), VERWEY (4) et E.W. GÖRTER (5) ont montré que les propriétés magnétiques des ferrites, au premier abord étonnantes, étaient étroitement liées à la distribution des cations.

La détermination de la répartition cationique était particulièrement délicate lorsque le spinelle contenait deux éléments de transition de la première série de la classification périodique : ceux-ci sont susceptibles de posséder plusieurs degrés d'oxydation, d'autre part leurs facteurs de diffusion sont très voisins, le nombre d'électrons variant peu d'un ion à l'autre.

Après de nombreuses recherches il est apparu qu'il était possible de déduire les propriétés magnétiques des ferrites de la distribution des cations. Inversement les mesures magnétiques, particulièrement la mesure de la saturation absolue, sont devenues un moyen sensible et précis de détermination de la distribution cationique.

Nous nous proposons dans ce travail d'étudier quelques séries de nouveaux spinelles ferrimagnétiques dans lesquels l'ion fer trivalent est remplacé par l'ion manganèse divalent, qui possède comme lui la structure électronique $3d^5$. Nous nous sommes efforcés de lier les résultats cristallographiques et magnétiques.

Le point de départ est l'orthotitanate de manganèse Mn_2TiO_4 composé à partir duquel dérivent toutes les séries étudiées. Ces séries sont des solutions solides de Mn_2TiO_4 avec les spinelles MnM_2O_4 du manganèse II et d'éléments de transition au degré d'oxydation trois (titane, vanadium, chrome).

Leur formule générale peut s'écrire :

$$Mn^{2+}_{1+x}\ M^{3+}_{2(1-x)}\ Ti^{4+}_{x}\ O_4 \qquad (M^{3+} = Ti^{3+},\ V^{3+} \text{ et } Cr^{3+})$$

1°) - <u>STRUCTURE SPINELLE</u> :

La maille élémentaire de la structure spinelle contient huit motifs $N^xM^y_2O_4$ $(x + 2y = 8)$. Elle correspond donc à la formulation $N^x_8M^y_{16}O_{32}$.

L'empilement compact des ions oxygène constitue un réseau cubique à faces centrées dans lequel existe un nombre de cavités octaédriques égal au nombre d'oxygènes et un nombre double de cavités tétraédriques.

Dans cette structure les atomes métalliques occupent une partie seulement des cavités, soit une cavité tétraédrique sur huit (sites A) et une cavité octaédrique sur deux (sites B).

Le groupe d'espace décrit dans les tables internationales de cristallographie est F d 3m (6) , les positions des atomes sont données par le tableau I.

TABLEAU 1

Positions	Coordonnées réduites			Nombre d'équivalents	Sites
a	0	0	0	8	Tétraédriques
d	5/8	5/8	5/8	16	Octaédriques
e	x	x	x	32	Atomes d'oxygène

Dans un réseau idéalement compact le paramètre de l'oxygène a pour valeur x = 3/8 (Fig. 1).

En réalité le réseau est légèrement déformé, les cavités tétraédriques étant généralement agrandies aux dépens des cavités octaédriques voisines ainsi que le schématise la figure 2.

Il en résulte que la valeur de x diffère légèrement de 3/8 ; nous appellerons δ l'écart correspondant. La valeur de x est alors :

$$x = 3/8 + \delta$$

La distribution respectant la symétrie cristallographique placerait la totalité des ions M, qui sont les plus nombreux, dans les sites B et la totalité des ions N dans les sites A. En fait, les atomes métalliques peuvent occuper les deux catégories de sites.

Le taux d'occupation des sites tétraédriques par les ions M définit le taux d'inversion β. La distribution précédemment décrite (M en B et N en A), pour laquelle $\beta = 0$, est dite "normale". La distribution, pour laquelle les ions M occupent les sites A et la moitié des sites B, les ions N en occupant l'autre moitié, est dite "inverse" ($\beta = 1$).

Toutes les distributions intermédiaires sont possibles. L'une de celles-ci correspond à une distribution parfaitement désordonnée des cations ($\beta = 0,66$), elle dite "statistique".

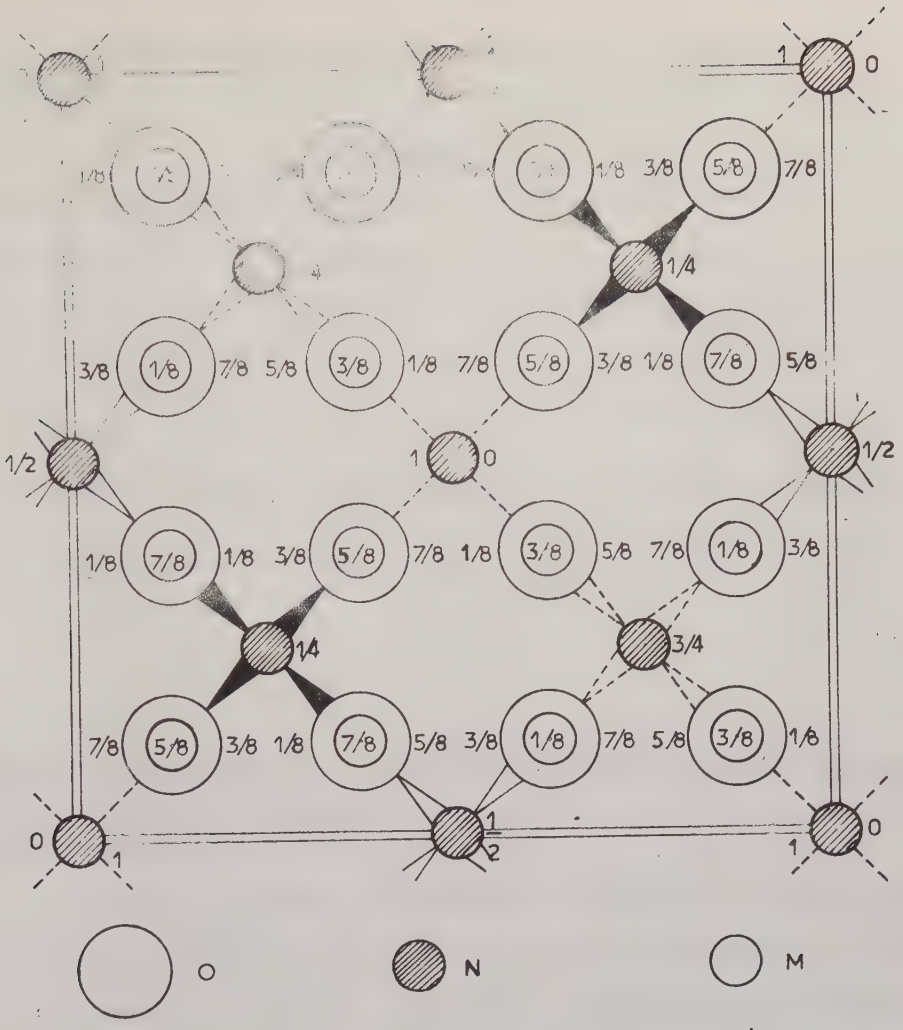


FIG. 1 Projection de la maille spinelle sur la face 001 du cube

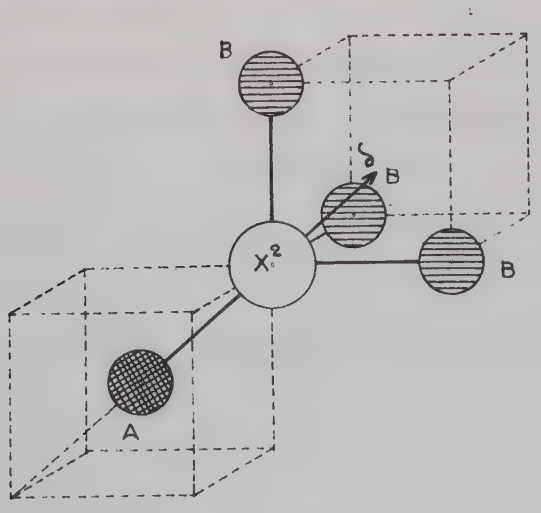


FIG. 2

Ces définitions sont résumées dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Distribution	Sites A	Sites B
Normale ($\beta = 0$)	8 N	16 M
Inverse ($\beta = 1$)	8 M	8 N + 8 M
Générale	$8(1-\beta)N + 8\beta M$	$8\beta N + 8(2-\beta) M$

2°) - PRINCIPES REGISSANT la DISTRIBUTION des CATIONS entre les DEUX TYPES de SITES

Pour la plupart des spinelles connus la distribution des cations est maintenant déterminée. L'examen des résultats obtenus montre qu'il est difficile de dégager des règles générales de répartition. L'expérience montre toutefois que certains cations occupent indifféremment les sites tétraédriques ou octaédriques, alors que d'autres au contraire ont une préférence marquée pour un type de sites.

Ainsi les ions Ga^{3+}, Fe^{3+} et à un moindre degré Mg^{2+} et Mn^{2+} se rencontrent tantôt avec la coordinence 6, tantôt avec la coordinence 4. Zn^{2+} et Cd^{2+} ont une préférence très marquée pour la coordinence 4, Cr^{3+}, V^{3+}, Ti^{3+} et Ni^{2+} pour la coordinence 6.

Les premiers auteurs supposaient que la distribution cationique était régie par la symétrie du réseau cristallin, les éléments N et M d'un spinelle de formule NM_2O_4 occupant respectivement les sites A et B.

On a ensuite émis l'hypothèse que la distribution obéissait à des considérations géométriques élémentaires : les ions les plus petits occupant les cavités tétraédriques, les moins volumineuses, et les plus gros les cavités octaédriques.

Dans la majorité des cas ces deux théories se sont trouvées démenties.

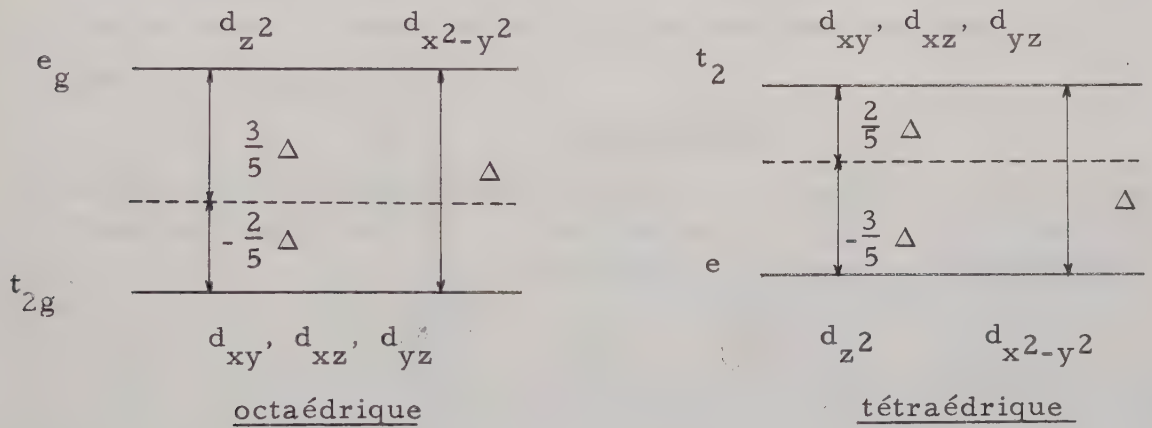
La répartition correspond - tout au moins lorsque la structure obtenue se trouve en état d'équilibre stable - à un état d'énergie potentielle minimum. Lorsque la seule forme d'énergie envisagée est l'énergie d'attraction coulombienne, les calculs de constantes de MADELUNG montrent que le bilan énergétique correspond à la présence dans les sites A soit de petits ions fortement chargés, soit de gros ions possédant une faible charge (VERWEY, DE BOER et VAN SANTEN) (7). Lorsque le calcul fait intervenir d'autres formes d'énergie, le manque de précision avec lequel celles-ci sont connues, en particulier l'énergie de répulsion électrostatique lorsque les données de compressibilité font défaut, entraîne généralement une grande incertitude sur la répartition des cations. Dans le cadre des approximations imposées, les énergies globales calculées sont trop voisines pour les diverses distributions envisagées, pour qu'une préférence puisse être accordée à l'une d'entre elles. L'expérience montre toutefois qu'une importance particulière doit être attribuée à l'énergie de polarisation anionique. Le réseau possède une énergie d'autant plus faible que la polarisation des atomes d'oxygène est plus importante. La figure 2 permet de comprendre que d'une façon générale la polarisation est particulièrement élevée lorsque les ions de faible charge occupent les sites A et les ions de forte charge les sites B. De telles distributions sont en fait très fréquentes.

La théorie du champ des ligandes appliquée aux composés des éléments de transition précise les niveaux d'énergie occupés par les

électrons d et permet d'en déduire un certain nombre de règles de stabilisation. On sait que dans l'atome ou l'ion libre une même sous-couche, 3 d par exemple, ne possède qu'un seul niveau énergétique. Lorsque l'ion appartient à la première série des éléments de transition et qu'il est associé à un certain nombre de ligandes, le champ dû aux ligandes lève la dégénérescence du niveau 3 d d'une manière qui dépend de la symétrie de l'entourage.

Le tableau 3 donne les diagrammes de corrélation électroniques relatifs aux groupes de symétrie O_h et T_d, qui correspondent respectivement aux sites B et A des spinelles.

TABLEAU 3



Sous l'influence du champ des ligandes, les électrons 3 d peuvent occuper non plus un seul, mais deux niveaux énergétiques, t_{2g} et e_g dans les sites B, e et t_2 dans les sites A. L'éclatement des niveaux 3 d sous l'influence du champ des ligandes, que caractérise le "splitting" Δ, est d'autant plus important que le champ des ligandes est plus fort. Lorsque les ligandes ont même nature - et tel est le cas pour tous les spinelles oxygénés - Δ ne représente pour le groupe T_d que 4/9 de sa valeur dans un champ de symétrie O_h. Pour un champ O_h la présence de p électrons 3 d dans les orbita-

les d_{xy}, d_{yz} ou d_{zx} et de q électrons dans les orbitales d_{z^2} ou $d_{x^2} - d_{y^2}$ confère à l'édifice une énergie de stabilisation égale à :

$$\left(-\frac{2}{5}\, p + \frac{3}{5}\, q \right) \Delta_{O_h}$$

Dans un champ T_d celle-ci prend la valeur :

$$\left(-\frac{3}{5}\, q + \frac{2}{5}\, p \right) \Delta_{T_d}$$

On conçoit qu'un cation de sous-couche 3 d incomplète puisse stabiliser le réseau cristallin de façon très inégale selon la nature du site qu'il occupera. Le choix dépendra essentiellement du nombre d'électrons d et les sites occupés correspondront à la plus forte stabilisation du réseau.

Le tableau 4 donne l'importance des énergies de stabilisation pour diverses configurations électroniques. Les valeurs ne sont qu'approchées en raison des approximations admises dans la théorie du champ des ligandes.

TABLEAU 4

Nombre d'électrons d	Coordination octaédrique	Coordination tétraédrique
1 6	$-\frac{2}{5}\Delta_{O_h}$	$-\frac{3}{5}\Delta_{T_d}$
2 7	$-\frac{4}{5}\Delta_{O_h}$	$-\frac{6}{5}\Delta_{T_d}$
3 8	$-\frac{6}{5}\Delta_{O_h}$	$-\frac{4}{5}\Delta_{T_d}$
4 9	$-\frac{3}{5}\Delta_{O_h}$	$-\frac{2}{5}\Delta_{T_d}$
0 5 10	0	0

Pour les configurations d^4 et d^9, la stabilisation due au champ octaédrique est notablement augmentée par la distorsion de JAHN TELLER.

Deux conclusions s'imposent immédiatement:

1°) Le champ des ligandes n'entraîne pas de stabilisation pour des ions possédant 0, 5, ou 10 électrons 3d, par exemple Ti^{4+}, Mn^{2+}, Fe^{3+} ou Zn^{2+}. Nous avons vu que les données existantes montrent effectivement que Mn^{2+} et Fe^{3+} occupent assez indifféremment des sites A ou B.

2°) La coordinence 6 entraîne une stabilisation importante pour les configurations d^3 et d^8 ; tel est le cas par exemple de Cr^{3+} ou de Ni^{2+}.

3°) - STRUCTURE MAGNETIQUE :

Une substance est dite ferromagnétique lorsqu'elle possède une aimantation spontanée. Cette propriété n'existe que pour des solides contenant des atomes ou des ions porteurs d'un moment magnétique, donc possédant au moins un électron célibataire ; elle est liée aux distances entre ces atomes ou ces ions et à leur disposition mutuelle. Le ferromagnétisme disparaît au dessus d'une certaine température θ_c appelée point de CURIE, la substance devient alors paramagnétique.

Sous l'effet d'interactions mutuelles les moments tendent à s'aligner parallèlement. L'alignement est contrarié par l'agitation thermique.

Il existe à chaque température un équilibre auquel correspond l'aimantation spontanée. Au zéro absolu les moments sont tous paral-

lèles, l'aimantation correspondante est appelée saturation absolue.

Pour les composés ferrimagnétiques, dont les plus importants sont les ferrites, les phénomènes sont plus complexes. Les porteurs de moment sont répartis en deux sous-réseaux magnétiques et les interactions tendent à aligner antiparallèlement les moments de ces sous-réseaux.

Dans ces conditions l'aimantation observée est la différence entre les aimantations partielles des deux sous-réseaux. L'interprétation du ferrimagnétisme a été proposée par L. NEEL (2).

Dans un spinelle les sous-réseaux magnétiques correspondent aux sous-réseaux cristallographiques. Les interactions mutuelles sont au nombre de trois : interactions A - A, B - B et A - B selon la nature des sites considérés. Le ferrimagnétisme résulte essentiellement des interactions A - B ; celles-ci sont négatives, elles ont pour effet d'aligner antiparallèlement les moments des ions A et B.

Dans la théorie de NEEL les valeurs relatives des trois interactions ci-dessus, variables d'un composé à l'autre, expliquent la grande variété de forme des courbes représentant la variation thermique de l'aimantation spontanée.

Supposons qu'un spinelle NM_2O_4 soit de type ferrimagnétique et que seul le cation M soit porteur d'un moment magnétique. Soit β le taux d'inversion. Selon le schéma de NEEL, à la relation vectorielle :

$$\vec{I} = \vec{I}_A + \vec{I}_B$$

correspond la relation algébrique :

$$I = \left| I_B - I_A \right|$$

puisqu'il s'agit d'une configuration colinéaire, $\vec{I}$ étant l'aimantation résultante. La saturation absolue I_0 d'une mole NM_2O_4 est donnée par l'expres-

sion :

$$I_0 = 2 (1 - \beta) I_M$$

I_M étant la saturation absolue relative à un ion gramme M.

Lorsque les interactions A - A ou B - B deviennent importantes, les phénomènes peuvent se compliquer, les moments ne sont plus colinéaires mais possèdent une disposition plus complexe : triangulaire (YAFET et KITTEL) (8) ou hélicoïdale (KAPLAN) (9). Les sous-réseaux magnétiques et cristallographiques ne coïncident plus ; à l'un au moins des sous-réseaux A et B correspondent plusieurs sous-réseaux magnétiques. Il n'est plus possible de déduire la distribution des cations de l'aimantation mesurée, il faut de plus déterminer la structure magnétique par diffraction de neutrons.

On conçoit que l'aimantation spontanée se manifestera jusqu'à une température d'autant plus élevée que les interactions A - B seront plus importantes, à la fois en valeur absolue et par rapport aux interactions A - A et B - B.

La température de CURIE fournira donc une indication sur l'intensité des interactions A - B. Si elle est basse, d'après ce qui précède, la structure magnétique sera probablement complexe. Il ne sera plus possible alors de déduire quantitativement la distribution des cations à partir de la saturation absolue. Toutefois dans le cas d'une solution solide la variation de l'aimantation en fonction de la composition nous donnera des renseignements qualitatifs très précieux sur l'évolution de la distribution cationique.

4°) - DEGRE D'OXYDATION DES ELEMENTS DE TRANSITION :

Une sérieuse difficulté apparaît dans la préparation des composés oxygénés ternaires des métaux de transition : la présence possible pour un même élément de plusieurs degrés d'oxydation. Pour obtenir des composés aussi bien définis que possible, il sera indispensable de les préparer sous une pression partielle d'oxygène convenablement choisie. Il faudra à titre de vérification soumettre les échantillons obtenus à un contrôle analytique rigoureux.

Tous nos produits contiennent du manganèse et du titane. Les degrés de valence obtenus varient avec l'atmosphère utilisée lors de leur préparation, le caractère plus ou moins oxydant de celle-ci s'exprimant thermodynamiquement par la pression partielle d'oxygène.

Au sein d'un composé oxygéné ternaire contenant des éléments de transition M et N, il peut s'établir un équilibre d'oxydoréduction, par exemple :

$$M^{3+} + N^{3+} \rightleftarrows M^{2+} + N^{4+}$$

Il s'agit d'un transfert d'électrons et il n'y a pas échange d'oxygène avec le milieu extérieur.

Après dissolution, en solution aqueuse en l'absence d'oxygène atmosphérique, l'analyse chimique donne seulement, pourvu bien entendu que l'eau ne subisse ni oxydation ni réduction, le pouvoir oxydant ou réducteur global. Ce pouvoir oxydant ou réducteur est constant comme le nombre d'oxydation global et n'apporte donc aucun renseignement sur la répartition des charges entre les éléments M et N. La localisation électronique dans un solide ne saurait être mise en évidence par dissolution en solution aqueuse.

- I -

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- 1 - PREPARATION des SOLUTIONS SOLIDES :

- A - Préparation par coprécipitation des hydroxydes :

Les éléments à combiner sont dissous en solution aqueuse sous forme de sels solubles en proportions voulues. L'addition d'une base, de préférence l'ammoniaque, entraîne la formation d'un coprécipité d'hydroxydes. Celui-ci est lavé, séché, puis calciné à une température suffisamment élevée. Ce procédé, signalé par K. LIST (10),a été utilisé d'une façon systématique par R. COLLONGUES (11) pour la préparation de nombreux oxydes doubles ou solutions solides d'oxydes réfractaires, particulièrement de la zircone.

Si la précipitation des hydroxydes de titane, de vanadium et de chrome est totale, celle du manganèse n'est que partielle. On opère donc avec un excès de cet élément. On effectue la calcination de manière à ce qu'à côté du spinelle désiré cet excès se trouve sous forme de MnO ; il suffit alors d'éliminer MnO formé par dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué.

La méthode n'est pas utilisable pour la préparation de composés du titane trivalent l'eau étant réduite par le titane trivalent dans les conditions de pH qui sont celles de la coprécipitation.

L'intérêt du procédé est de donner plus facilement des composés très bien cristallisés, et nous l'avons utilisé systématiquement pour la série du chrome.

- B - Préparation par voie sèche :

Elle est effectuée à partir des oxydes simples dont certains sont préparés "in situ" par décomposition de sels oxygénés.

D'une façon générale un composé donne des réactions d'autant plus lentes et incomplètes que son organisation cristalline est plus régulière. Il est donc nécessaire d'effectuer des chauffes d'autant plus prolongées et d'atteindre des températures d'autant plus élevées que la phase est mieux cristallisée. On opérera de préférence à partir d'oxydes amorphes ou préparés à température aussi basse que possible. On s'efforcera d'utiliser un mélange intime des composants de granulométrie aussi fine que possible et d'effectuer la réaction par paliers croissants de température entrecoupés de broyages. Un dernier passage à haute température permet d'obtenir une réaction totale et de parfaire l'état de cristallisation.

La méthode n'est cependant pas appliquable au cas du titane trivalent à cause du manque de réactivité des oxydes Ti_2O_3 et MnO. (A. LECERF)(12).

- C - Traitements thermiques des échantillons :

L'expérience a montré que le mode de refroidissement des spinelles après calcination influence sensiblement leurs propriétés magnétiques. La trempe tend à conserver la structure correspondant à la température élevée à laquelle la calcination a été effectuée, alors qu'un refroidissement lent permet d'atteindre grâce à la diffusion des ions des structures proches de celles de l'équilibre à température plus basse. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans les ferrites pour lesquels des variations d'aimantation ont été observées après des traitements thermiques différents.

L'agitation thermique étant plus importante, les structures de haute température,dans la mesure où elles diffèrent, sont en principe plus désordonnées que celles obtenues à température plus basse. La trempe permet d'obtenir des spinelles à répartition cationique plus proche de la distribution statistique.

Pour les produits sur lesquels nous avons effectué des déterminations magnétiques, nous avons comparé les résultats des mesures effectuées d'une part après trempe, d'autre part après refroidissement lent, sauf pour la série du titane trivalent.

La trempe est effectuée de la façon suivante :

Le produit est placé dans un creuset soigneusement obturé par un bouchon en alumine ; le creuset est introduit dans un tube de fer scellé par soudure. Une trempe énergique est assurée par immersion dans l'eau à 20°C.

Le cycle de refroidissement lent est toujours identique. Le mode opératoire est le suivant :

Les produits sont portés 2 heures à 1 200°C, refroidis jusqu'à 900°C à une vitesse de 20°C/heure, puis de 900°C à 450°C à 10°C/heure. L'enceinte fortement calorifugée permet une chute de température lente de 450°C à la température ambiante.

- 2 - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE :

- A - Contrôle qualitatif :

Les produits subissent d'abord un contrôle qualitatif par examen des diagrammes DEBYE-SCHERRER : identification, contrôle du caractère monophasé de l'échantillon, état de cristallisation.

L'obligation d'obtenir le fond continu le plus faible possible, indispensable à la détection de toute raie due à une phase parasite, nous a conduit à choisir une longueur d'onde appropriée pour le fais-

ceau incident, de manière à éviter un rayonnement de fluorescence trop intense ; la présence du manganèse nous a amené à utiliser le rayonnement Kα du fer.

La détermination du paramètre a a été effectuée soit à partir de spectres photographiques, soit à l'aide d'une série d'enregistrements au compteur à scintillation.

Par la première méthode la valeur retenue résulte d'une extrapolation pour $\theta = 90°$ de la courbe donnant les valeurs du paramètre en fonction de $\cos^2\theta$.

La seconde méthode présente l'avantage, dans le cas de séries, de donner rapidement des résultats précis et homogènes lorsqu'un bon étalonnage a préalablement été effectué.

- B - Détermination de l'intensité des raies :

Elle est effectuée à partir de spectres DEBYE-SCHERRER.

1°) - Obtention des spectres photographiques :

Pour une détermination précise des intensités il n'était plus question d'utiliser le rayonnement Kα du fer. La dispersion anormale au voisinage de la discontinuité d'absorption donnait, en effet, avec la raie Kα du fer, des facteurs atomiques de diffusion extrêmement voisins pour le titane IV et le manganèse II, empêchant ainsi toute détermination du taux d'inversion β. Le rayonnement Kα du molybdène, de très courte longueur d'onde, aurait également donné des valeurs très imprécises, les raies sensibles au taux d'inversion se plaçant dans une zone de forte absorption. Le rayonnement Kα du cuivre nous a paru assurer le meilleur compromis. La seule précaution à prendre est alors de placer le filtre de nickel destiné à assurer le monochromatisme, non pas à proximité de la source, mais au contraire contre la pellicule photographique.

L'échantillon étudié doit être suffisamment fin pour réduire au minimum les pertes d'intensité par absorption.

2°) - Mesure du noircissement :

L'appareil utilisé est le microdensitomètre VASSY MD 3 qui permet de mesurer la densité optique du noircissement du film photographique.

- C - Déterminations structurales :

La distribution des cations dans les sites cristallographiques possibles est réalisée par comparaison des intensités observées et des intensités calculées pour les diverses réflexions.

L'intensité I_{hkl} d'une raie correspondant à la distance réticulaire d'un plan d'indices de MILLER h k l dans un spectre de poudre donné peut être calculée grâce à l'expression :

$$I_{hkl} = n \, . \, L \, . \, P \, . \, A \, . \quad \phi \, (\theta) \, \left[F_{hkl} \right]^2$$

Les diverses variables utilisées sont les suivantes :

n : multiplicité du plan considéré

θ : angle de réflexion

L : facteur de LORENTZ $\left(L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$

P : facteur de polarisation $\left(P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$

A : facteur d'absorption

$\phi (\theta)$: fonction complexe de θ tenant compte de divers facteurs notamment de l'agitation thermique

F_{hkl} : facteur de structure du plan considéré

A ϕ (θ) est déterminé par la méthode de HUBER (13) dont le principe est de représenter, pour des valeurs données de β et de

δ , la variation de $\log \frac{I\,calc.}{Iobs.}$ en fonction de $\sin^2 \theta$.

L'expression du facteur de structure se ramène à :

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \cos 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i)$$

si nous prenons comme origine un centre de symétrie (par exemple pour un spinelle le point de coordonnées réduites 1/8, 1/8, 1/8) où i désigne un atome de la maille, f_i le facteur de diffusion de l'atome considéré, x_i, y_i, z_i les coordonnées réduites de l'atome considéré.

Les facteurs de diffusion atomiques ont été tirés des Tables Internationales de Cristallographie ou extrapolés à partir de ces valeurs (14). Les facteurs de diffusion ont été corrigés en tenant compte de la dispersion anormale du rayonnement X par l'atome considéré. Ces corrections ont été effectuées à l'aide de la formule simplifiée de HÖNL (15).

Dans l'hypothèse d'une répartition cationique donnée, le facteur de structure d'un spinelle est la somme algébrique des contributions des divers ions qui constituent la maille élémentaire.

Le tableau 5 donne les valeurs de ces contributions, les raies étant classées d'après la méthode de BERTAUT (16). Dans un but de simplification la contribution des ions oxygène y est calculée pour $\delta = 0$.

Lorsque δ passe par zéro, la fonction représentant la contribution de l'atome d'oxygène passe par un extremum pour les raies d'indices pairs, et par conséquent varie peu ; par contre cette fonction varie fortement pour les raies d'indices impairs.

L'intensité des raies correspondant à $h^2 + k^2 + l^2 = 16n + 8$, à laquelle ne contribuent que les cations situés en A, varie très vite avec β. Il en est de même des raies du groupe $h^2 + k^2 + l^2 = 16\,(2n + 1)$ pour lesquelles les contributions des cations situés en A et B se retranchent.

Les raies du groupe 32 n indépendantes de β, pour lesquelles les contributions s'additionnent, sont dites "invariables".

TABLEAU 5

$h^2+k^2+l^2$	h k l	Contribution tétraédrique	Contribution octaédrique	Contribution de l'oxygène	Sensibilité à β	Sensibilité à δ
32n	4 4 0 8 0 0	+ 8	+ 16	+ 32	nulle	faible
16(2n+1)	4 0 0 4 4 4	- 8	+ 16	+ 32	forte	faible
32n + 12	2 2 2 6 2 2	0	+ 16	- 32	faible	faible
16n + 8	2 2 0 4 2 2 6 2 0 6 4 2	+ 8	0	0	faible	faible
16n + 4	4 4 2	0	0	0	nulle	faible
16n + 3	1 1 1 3 3 1 5 3 1 7 1 1 5 5 1	- 4 $\sqrt{2}$	+ 8	0	forte	forte
16n + 11	3 1 1 5 1 1 3 3 3 5 3 3 7 3 1 5 5 3	+ 4 $\sqrt{2}$	+ 8	0	faible	forte

Nous avons choisi comme raie étalon l'une de ces raies invariables, en fait la raie 440, afin de pouvoir calculer commodément les intensités.

Les deux variables à déterminer dans la structure spinelle sont le taux d'inversion β et l'écart δ. Comme il est impossible d'observer des raies dont l'intensité n'est influencée de manière mesurable que par une seule variable, il faut déterminer β et δ par une méthode d'approximations successives.

Celle-ci débute par l'évaluation du taux d'inversion. Nous obtenons β en utilisant des couples de raies dont le rapport des intensités respectives varie fortement avec ce paramètre. Ces couples sont les suivants : 400 - 220, 422 - 400 et 422 - 440.

Les deux premiers couples font appel à la raie 400 très sensible à β et à une raie dont l'intensité varie au contraire en sens inverse. Le troisième couple est constitué par une raie sensible à β et une raie invariable. L'intérêt de ce dernier rapport provient de sa faible sensibilité à δ (HUBER) (13).

La comparaison des rapports des intensités observées pour ces couples de raies avec ceux calculés pour une valeur de β donnée, permet d'évaluer β.

Nous obtenons δ en déterminant le minimum du facteur de reliabilité :

$$R = \frac{\Sigma \, |I \text{ corr.} - I \text{ obs.}|}{\Sigma \, I \text{ obs.}}$$

L'intensité corrigée (I corr.) se déduit de l'intensité calculée en tenant compte du facteur $A\phi(\theta)$ donné par la courbe moyenne représentant $\log \frac{I \text{ calc.}}{I \text{ obs.}}$ en fonction de $\sin^2\theta$.

Des cycles de raffinement successifs permettront de déterminer les valeurs de β et de δ.

- 3 - MESURES MAGNETIQUES :

Toutes les mesures relatives aux propriétés magnétiques de nos composés ont été effectuées au laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du C.N.R.S. de BELLEVUE par G. VILLERS.

Les mesures du point de CURIE ont été effectuées à l'aide d'un appareil spécialement adapté aux basses températures récemment mis au point par ce laboratoire (17). L'aimantation σ a été déterminée en fonction du champ appliqué H_a à diverses températures. L'appareillage permet d'effectuer des mesures jusqu'à la température de l'hélium liquide : 4,2°K.

L'aimantation spontanée à une température donnée s'obtient par extrapolation à champ nul à partir des courbes $\sigma = f(H_a)$. La saturation absolue σ_0 s'obtient par extrapolation à 0°K de la courbe $\sigma = f(T)$.

- II -

L'ORTHOTITANATE DE MANGANESE Mn_2TiO_4

Etudiant le système TiO_2-MnO, GRIEVE et WHITE (18), puis MUSIKHIN et ESIN (19) ont mis en évidence deux composés définis : le métatitanate $MnTiO_3$ et l'orthotitanate Mn_2TiO_4. HOLGERSON et HERLIN (20) ont montré que l'orthotitanate possède la structure spinelle, ce composé a fait par ailleurs l'objet d'une brève étude magnétique (21). Mn_2TiO_4 n'avait pas jusqu'ici été obtenu pur, condition préalable à une étude approfondie.

- 1 - PREPARATION :

La préparation a été réalisée à partir d'un mélange aussi intime que possible de TiO_2 amorphe et de carbonate de manganèse tel que le rapport atomique $\frac{Mn}{Ti}$ soit égal à 2. La réaction s'effectue en deux stades :

$$TiO_2 + MnCO_3 \rightarrow MnTiO_3 + CO_2 \quad (1)$$

$$MnTiO_3 + MnCO_3 \rightarrow Mn_2TiO_4 + CO_2 \quad (2)$$

L'atmosphère dans laquelle la réaction est effectuée doit être suffisamment réductrice pour que le manganèse soit exclusivement à la valence 2, mais suffisamment oxydante pour que le titane se présente uniquement au degré d'oxydation 4.

Le choix de cette atmosphère est délicat. L'action de la phase gazeuse utilisée dépend de la pression partielle d'oxygène .

Si nous partons d'un mélange d'oxydes de manganèse et de titane de rapport atomique $\frac{Mn}{Ti} = 2$ à une température déterminée, 1 100°C par exemple, sous différentes pressions partielles d'oxygène et jusqu'à fin

de réaction, nous observons les résultats suivants :

1°) - En opérant à l'air (pO_2 de l'ordre d' $\frac{1}{5}$ atmosphère), nous obtenons, à côté d'une phase spinelle, une seconde phase de structure ilménite correspondant, avec d'éventuelles substitutions, à la formule $MnTiO_3$. Une partie du manganèse total est au degré d'oxydation III.

Si $MnTiO_3$ n'est pas substitué la réaction s'écrit :

$$(3-2x)\ Mn_2TiO_4 + (1-x)\frac{1}{2}\ O_2 \rightarrow Mn^{2+}_{1+x}Mn^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}\ O_4 + 3(1-x)\ MnTiO_3$$

2°) - Sous un courant d'hydrogène commercial, donc avec une faible pression de vapeur d'eau (pO_2 très faible), il se forme par contre un spinelle contenant du titane III et un peu d'oxyde MnO.

$$(2-x)Mn_2TiO_4 + (1-x)H_2 \rightarrow Mn^{2+}_{1+x}Ti^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}\ O_4 + 3(1-x)MnO + (1-x)H_2O$$

3°) - Dans une atmosphère intermédiaire, courant d'hydrogène saturé de vapeur d'eau à 25°C, nous obtenons exclusivement une phase spinelle de formule Mn_2TiO_4.

C'est finalement l'atmosphère utilisée. L'analyse radiocristallographique ne permet en effet de déceler ni MnO ni $MnTiO_3$ dans les produits de réaction, ainsi que l'exigerait un milieu trop réducteur ou trop oxydant.

Il n'est pas possible bien entendu d'assurer formellement qu'il ne se produit pas dans la maille de Mn_2TiO_4 un certain transfert électronique selon le schéma :

$$Mn^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow Mn^{3+} + Ti^{3+}$$

Ce transfert est toutefois très peu probable compte tenu de la différence considérable des pressions d'oxygène correspondant à même température aux équilibres de dissociation :

$$2\ Mn_3O_4 \rightleftarrows 6\ MnO + O_2$$

$$4\ TiO_2 \rightleftarrows 2\ Ti_2O_3 + O_2$$

Pour obtenir une réaction totale nous avons effectué six traitements thermiques séparés chaque fois par des broyages. Ces différents traitements sont décrits dans le tableau 6;

TABLEAU 6

Nature de l'atmosphère gazeuse	Température (°C)	Durée (h)
H_2 saturé en vapeur d'eau à 25°C	500	10
"	1 000	10
"	1 000	10
"	1 000	10
Azote R	1 200	10
"	1 200	10

- 2 - FORMES ALLOTROPIQUES :

Mn_2TiO_4 existe sous deux formes allotropiques, l'une de basse température, l'autre de haute température. Un premier échantillon de Mn_2TiO_4 a été refroidi sous azote R de 1 200°C à 900°C à 20°/heure, puis de 900°C à 450°C à 10°/heure. Un second a été trempé à partir de 1 200°C.

L'analyse radiocristallographique montre que par refroidissement lent nous obtenons une phase quadratique que nous appellerons $Mn_2TiO_4\alpha$ et par trempe une phase cubique β ; la variété cubique est donc métastable à température ambiante. L'analyse thermique différentielle nous a permis de constater que la transformation de la variété α en β s'effectuait vers 770°C.

Les paramètres de Mn_2TiO_4 α sont :

$$a = 8,726 \pm 0,001 \text{ Å}$$

$$c = 8,567 \pm 0,004 \text{ Å}$$

d'où $\frac{c}{a} = 0,982$

L'indexation correspondante est celle d'une maille à faces centrées dérivée de la maille spinelle.

Le tableau 7 groupe les données cristallographiques relatives à Mn_2TiO_4 α.

Le spectre de poudre de Mn_2TiO_4 β possède les raies caractéristiques du groupe d'espace O_h^7, F d 3 m : elles n'existent que pour des indices de MILLER de même parité, et les raies h k 0 sont telles que $h + k = 4n$.

Le paramètre de la maille cubique à faces centrées est :

$$a = 8,679 \pm 0,001 \text{ Å}$$

La densité théorique d_X calculée pour 8 motifs dans la maille élémentaire est très voisine de la densité mesurée par une méthode hydrostatique dans l'orthophtalate de diéthyle. ✳

Le passage de la structure spinelle à la structure quadratique s'accompagne d'une contraction de la maille de 0,2 %. La transformation α→β est vraisemblablement du type ordre-désordre et concernerait la répartition des ions Ti^{4+} et Mn^{2+} dans les sites octaédriques ; la proximité des facteurs de structure intéressés n'a toutefois pas permis de mettre en évidence des raies de surstructure. ($d_X = 4,506$; $d_{obs.} = 4,482 \pm 0,005$).

✳ La structure est donc bien du type spinelle.

TABLEAU 7

Mn_2TiO_4 α

h k l	d (Å)	I	h k l	d (Å)	I
1 1 1	5,01	10	5 1 5	1,2126	< 5
2 2 0 } 2 0 2 }	3,059	30	6 4 2 } 6 2 4 }	1,1621	5
3 1 1	2,618	100	4 2 6	1,1545	5
1 1 3	2,584	10			
2 2 2	2,493	< 5	5 5 3 }		
4 0 0	2,175	50	7 3 1 }	1,1322	10
0 0 4	2,136	10	7 1 3 }		
4 2 2	1,7736	10	5 3 5	1,1283	10
2 2 4	1,7549	< 5	3 1 7	1,1188	5
5 1 1	1,6751	50	8 0 0	1,0898	20
1 1 5	1,6498	5	0 0 8	1,0709	5
4 4 0	1,5389	10	8 2 2 }	1,0235	5
4 0 4	1,5266	100	6 6 0 }		
5 1 3	1,4673	10	6 0 6	1,0225	5
6 2 0 } 6 0 2 }	1,3754	< 5	2 2 8	1,0127	< 5
			7 5 1	1,0075	10
2 0 6	1,3565	< 5	5 5 5 }	1,0015	30
5 3 3 } 3 3 5 }	1,3197	30	7 1 5 }		
			5 1 7	0,9957	10
6 2 2	1,3145	10	6 2 6	0,9946	< 5
2 2 6	1,2964	< 5	8 4 0	0,9756	10
4 4 4	1,2499	30	8 0 4	0,9745	5
5 5 1 } 7 1 1 }	1,2176	< 5			

- 3 - DISTRIBUTION DES CATIONS :

Pour préciser les positions occupées par les atomes dans une maille spinelle, il suffit de déterminer, comme nous l'avons vu précédemment, le taux d'inversion β et l'écart δ du paramètre de l'oxygène par rapport à sa valeur dans un réseau idéalement compact.

Le tableau 8 permet de comparer les valeurs observées et calculées des rapports des intensités des raies pour les couples choisis en raison de leur sensibilité aux variations de β.

TABLEAU 8

	Observé	Calculé	
		Normal	Inverse
$\frac{I\ 400}{I\ 220}$	0,71	1,48	0,77
$\frac{I\ 422}{I\ 400}$	0,48	0,28	0,48
$\frac{I\ 422}{I\ 440}$	0,22	0,16	0,22

Mn_2TiO_4 est donc un SPINELLE INVERSE à 90 % au moins.

La figure 3 représente $\log \frac{I\ calc.}{I\ obs.}$ en fonction de $\sin^2 \theta$, elle donne un facteur de véracité minimum R = 0,05 pour un écart :

$$\delta = + 0,006$$

Dans le tableau 9 sont rassemblées les données relatives à $Mn_2TiO_4\beta$.

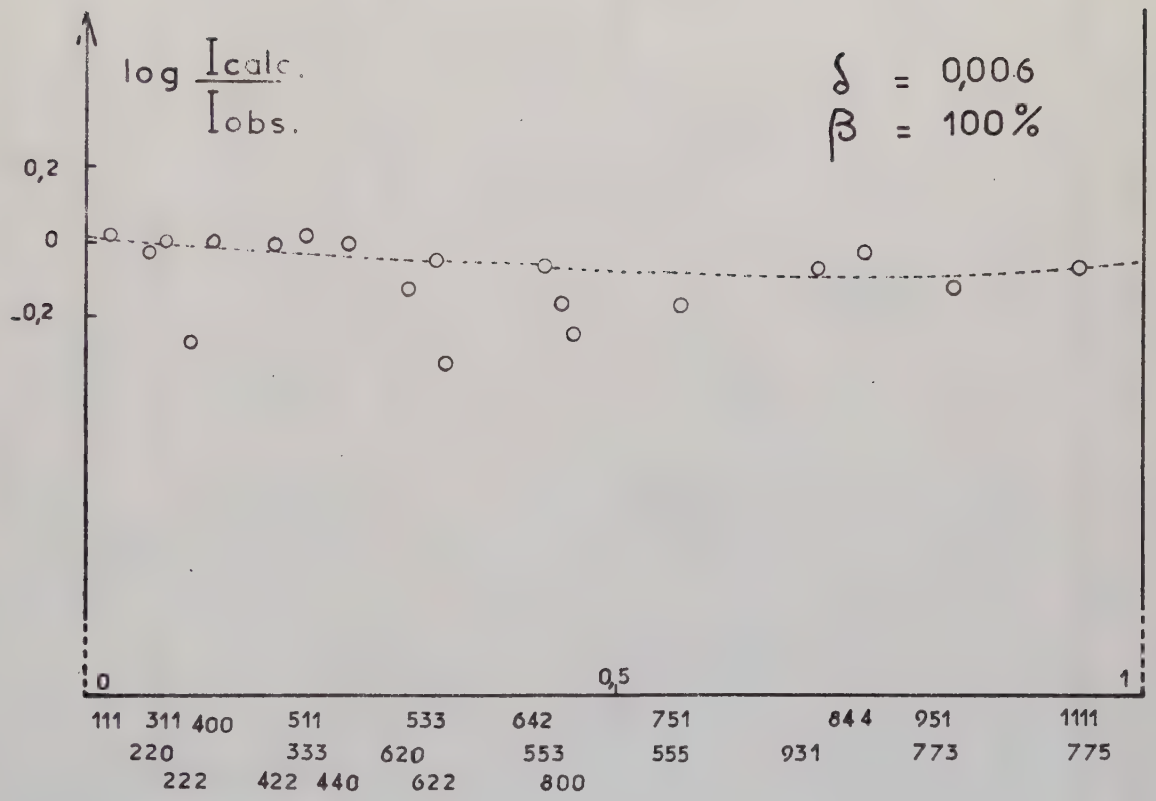

log Icalc. / Iobs.
δ = 0,006
β = 100 %
0,2
0
-0,2
0
0,5
1
sin²θ
111 311 400 511 533 642 751 844 951 1111
220 333 620 553 555 931 773 775
222 422 440 622 800
hkl

FIG. 3

TABLEAU 9

Mn_2TiO_4 β

h k l	d (Å)	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$	h k l	d (Å)	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	4,96	11	10,5	8 2 2 } 6 6 0 }	1,0222	2	1,5
2 2 0	3,040	34	31,8				
3 1 1	2,601	100	100,6	7 5 1 } 5 5 5 }	0,99963	22	11,2
2 2 2	2,496	6	3,5				
4 0 0	2,157	24	24,6	6 6 2	0,99462	2	1,0
3 3 1	-	-	30,0	8 4 0	0,96924	4	4,9
4 2 2	1,768	11	11,9	9 1 1 } 7 5 3 }	-	-	0,7
5 1 1 } 3 3 3 }	1,664	42	45,6				
				8 4 2	-	-	0,0
4 4 0	1,530	53	54,9	6 6 4	0,92366	2	1,4
5 3 1	1,4606	2	1,5	9 3 1	0,90898	13	12,9
4 4 2	-	-	0,0	8 4 4	0,88583	24	26,0
6 2 0	1,3695	6	4,7	9 3 3 } 7 7 1 } 7 5 5 }	-	-	0,5
5 3 3	1,3289	11	11,2				
6 2 2	1,3056	7	4,6				
4 4 4	1,2490	4	3,7	10 2 0 } 8 6 2 }	0,85038	6	6,0
7 1 1 } 5 5 1 }	1,2128	2	1,3				
6 4 2	1,1572	6	5,6	9 5 1 } 7 7 3 }	0,83879	28	25,0
				10 2 2 } 6 6 6 }	0,83476	2	3,8
7 3 1 } 5 5 3 }	1,1289	22	17,2	9 5 3	0,80873	2	2,1
				8 6 4	-	-	0,1
8 0 0	1,0813	12	8,0	10 4 2	0,79205	6	5,2
7 3 3	-	-	0,1	11 1 1 } 7 7 5 }	0,78230	21	20,0
6 4 4	-	-	0,0				

Les distances interatomiques correspondant aux sites tétraédriques et octaédriques sont respectivement :

$A - O = 1,97 \text{ Å}$ $B - O = 2,07 \text{ Å}$

Ces distances sont à rapprocher de celles données par les tables internationales (22) pour la coordinence 6 :

$Mn^{II} - O = 2,21 \text{ Å}$ $Ti^{IV} - O = 2,01 \text{ Å}$

- 4 - PROPRIETES MAGNETIQUES :

Les températures de CURIE des phases α et β sont respectivement de 69°K et de 78°K.

Les courbes de la figure 4 représentent la variation du momen magnétique en fonction du champ appliqué H_a aux températures de l'azote, de l'hydrogène et de l'hélium liquides. Indépendamment du ferrimagnétisme, certaines de ces courbes font apparaître un paramagnétisme superposé. La différence de comportement des deux phases est apparente.

La saturation absolue de la variété β est pratiquement atteinte à 20,4°K et la valeur de l'aimantation spontanée σ_0 est de l'ordre de $0,5 \mu_B$.

Des échantillons de $Mn_2TiO_4\beta$ obtenus par trempe à partir de 1 200, 1 000 et 800°C possèdent à la température de l'hélium liquide des valeurs identiques du moment magnétique, dans les limites des erreurs expérimentales, fait qui exclut la migration des ions Ti^{4+} des sites B aux sites A au cours de ces différents traitements thermiques.

L'analyse cristallographique a montré que $Mn_2TiO_4\beta$ était un spinelle pratiquement inverse. Le titane tétravalent n'étant pas magnétique, on devrait donc trouver une valeur nulle de l'aimantation spontanée. Or, les

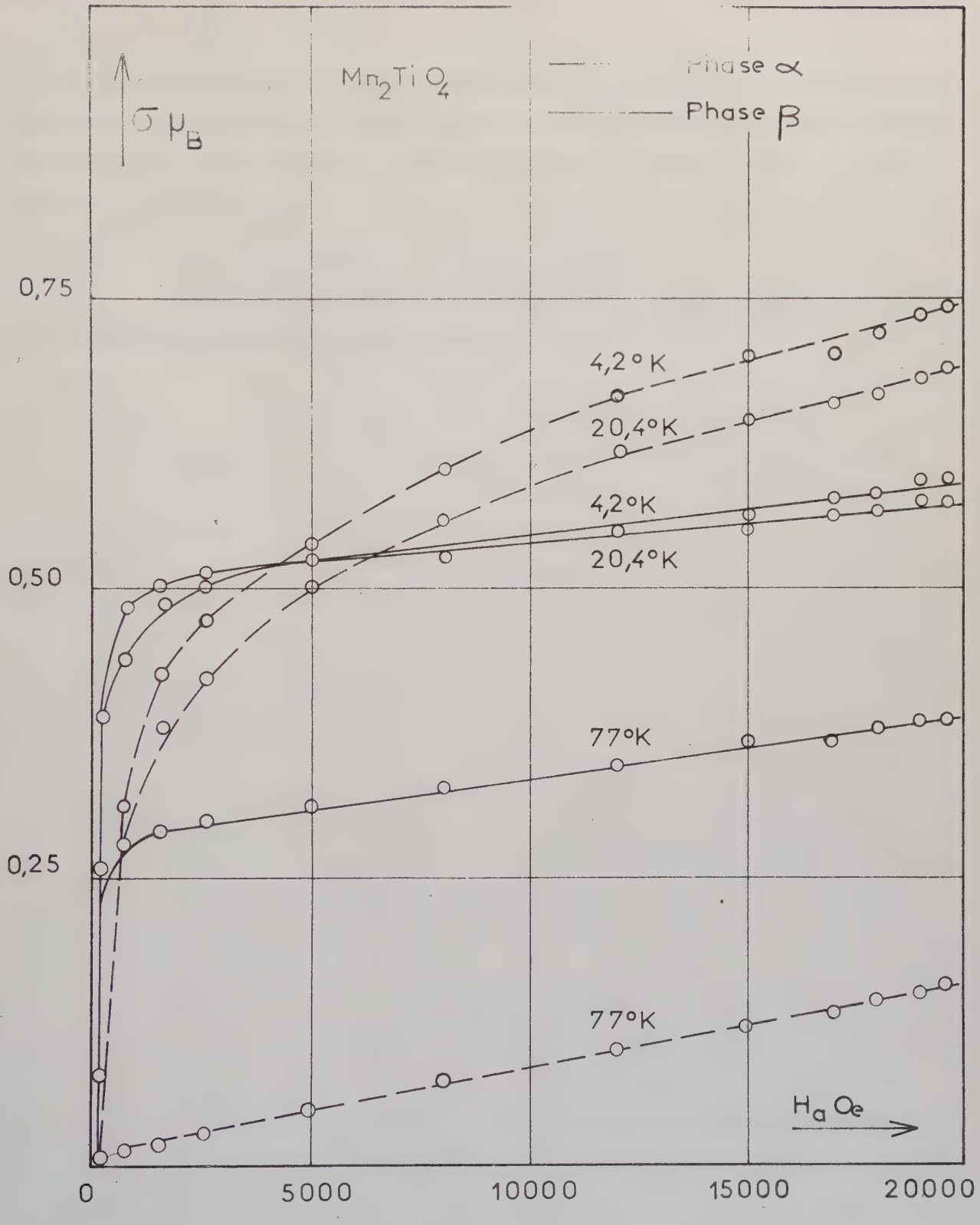

σ μB
Mn2Ti O4
Phase α
Phase β
0,75
0,50
0,25
4,2°K
20,4°K
4,2°K
20,4°K
77°K
77°K
Ha Oe
0
5000
10000
15000
20000

FIG. 4

résultats expérimentaux laissent apparaître une aimantation non négligeable. Une valeur du taux d'inversion légèrement différente de 100% dans la marge d'erreur de la détermination cristallographique pourrait rendre compte de l'ordre de grandeur de cette aimantation. Mais il n'est pas exclu toutefois qu'une structure magnétique plus complexe existe.

L'étude des solutions solides $Mn^{2+}_{1+x} M^{3+}_{2(1-x)} Ti^{4+}_{x} O_4$ permettra d'ailleurs de préciser ces conclusions.

- III -

SPINELLES DU TITANE TRIVALENT

Le premier spinelle contenant du titane au degré d'oxydation III a été préparé par A. LECERF (12). C'est un oxyde double de titane (III) et de manganèse de formule $MnTi_2O_4$ que l'auteur obtient par action du manganèse en excès sur TiO_2. A. LECERF a montré que la structure de $MnTi_2O_4$ était du type normal. L'auteur dans un travail d'ensemble consacré aux composés oxygénés du titane trivalent a montré que les oxydes doubles du titane (III), qui est fortement réducteur, se formaient uniquement avec les éléments dont l'énergie libre d'oxydation est suffisamment élevée en valeur absolue, et que dans tous les exemples connus l'ion Ti^{3+} possédait la coordinence 6 (12).

Ce chapitre porte sur la préparation et l'étude des solutions solides de structure spinelle et de formule $Mn^{2+}_{1+x}\ Ti^{3+}_{2(1-x)}\ Ti^{4+}_{x}\ O_4$ dont les termes extrêmes sont respectivement $MnTi_2O_4$ (x = 0) et $Mn_2TiO_4\beta$ (x = 1) étudié ci-dessus.

- 1 - PREPARATION :

Les spinelles du titane trivalent dérivent de l'orthotitanate de haute température $Mn_2TiO_4\beta$ par substitution de 2 ions Ti^{3+} à 1 ion Mn^{2+} et 1 ion Ti^{4+}.

Leur élaboration exige des précautions particulières en raison du pouvoir réducteur élevé de l'ion Ti^{3+}, Ti_2O_3 est en effet l'oxyde trivalent le plus réducteur.

En fait le mode de préparation découle de celui de $MnTi_2O_4$ (12).

Dans tous les cas le réducteur utilisé est le manganèse métallique. Pour les solutions solides de composition telle que $x < 2/3$ la réduction porte sur un mélange de $MnTiO_3$ et de TiO_2, pour $x > 2/3$, sur un mélange de $MnTiO_3$ et Mn_2TiO_4.

L'ensemble des réactions est représenté par les équations :

pour $x < 2/3$

$$2x\ MnTiO_3 + (2-3x)\ TiO_2 + (1-x)Mn \rightarrow Mn^{2+}_{1+x}\ Ti^{3+}_{2(1-x)}\ Ti^{4+}_{x}\ O_4$$

pour $x > 2/3$

$$4(1-x)MnTiO_3 + (3x-2)Mn_2TiO_4 + (1-x)Mn \rightarrow Mn^{2+}_{1+x}\ Ti^{3+}_{2(1-x)}\ Ti^{4+}_{x}\ O_4$$

La réaction est effectuée sous atmosphère d'argon à 1 200°C. Deux chauffes de 8 heures sont séparées par un broyage. Il est indispensable d'utiliser pour que les réactions soient complètes, un léger excès de manganèse métallique qui est éliminé une fois la réaction terminée par l'acide chlorhydrique $\frac{N}{10}$.

Une première série d'échantillons a été refroidie lentement sous argon selon le mode défini précédemment. Une seconde série a été trempée dans l'eau à partir de 1 200°C. Nous avons vérifié que ces traitements thermiques ne modifiaient pas la composition des divers échantillons.

- 2 - CONTROLES ANALYTIQUES :

L'analyse radiocristallographique montre la présence exclusive d'une phase spinelle.

Les dosages ont été effectués par fluorescence X en collaboration avec J. BIALY et J. LARDEAU.

L'effet inter-élément très important pour des métaux de numéros atomiques voisins a été éliminé grâce à une dissolution des échantillons dans le borax fondu avec addition d'un absorbant (SrO). Les mesures sont effectuées sur des perles de 30 mm de diamètre, parfaitement homogènes.

Le rayonnement incident est obtenu à l'aide d'une anticathode de tungstène, le cristal analyseur est en fluorure de lithium. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un compteur à flux gazeux. Elles ont porté sur les raies $K\alpha$ du manganèse ($\lambda = 2,103$ Å), et $K\alpha$ du titane ($\lambda = 2,750$ Å).
La méthode d'étalonnage est celle de l'étalon externe synthétique.

Dans ces conditions les teneurs en manganèse et en titane sont déterminées avec une erreur qui ne dépasse pas 1 %.

L'analyse radiocristallographique indiquant que la seule phase présente est de type spinelle, on en déduit la valeur de x pour chacune des phases étudiées dont la formule générale est $Mn^{2+}_{1+x} Ti^{3+}_{2(1-x)} Ti^{4+}_{x} O_4$.

Le tableau 10 donne les valeurs des compositions obtenues.

TABLEAU 10

x	0,10
	0,20
	0,31
	0,40
	0,48
	0,57
	0,67
	0,76
	0,89

- 3 - VARIATION DU PARAMETRE :

Nous avons déterminé pour chaque composition la valeur a du paramètre cristallin de la maille cubique. Aucune différence de paramètre n'a pratiquement été observée entre les échantillons refroidis lentement et les échantillons trempés.

La figure 5 montre que le paramètre croît régulièrement avec x. La substitution d'un ion Ti^{3+} par un ion Mn^{2+} plus volumineux entraîne une dilatation sensible de la maille que ne saurait compenser le remplacement d'un ion Ti^{3+} par un ion Ti^{4+}.

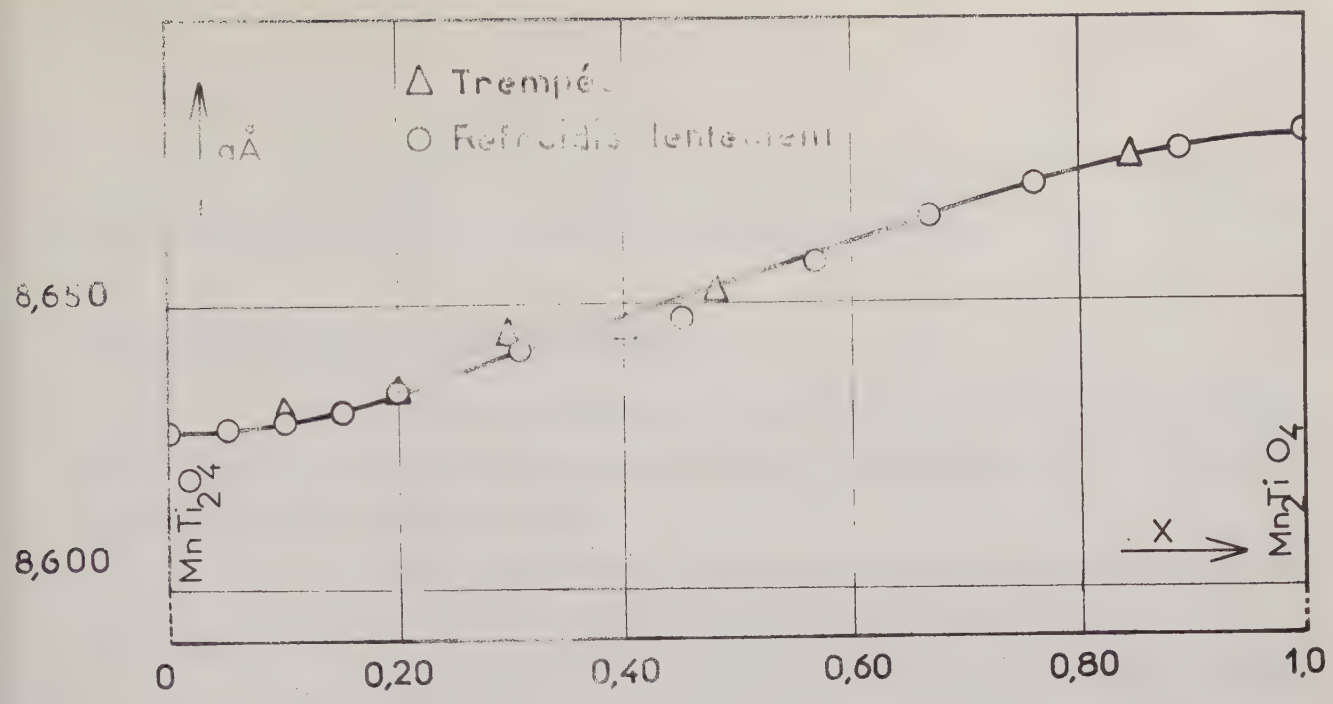

Δ Trempés
○ Refroidis lentement
aÅ
8,650
8,600
$MnTi_2O_4$
Mn_2TiO_4
X
0
0,20
0,40
0,60
0,80
1,0

FIG. 5

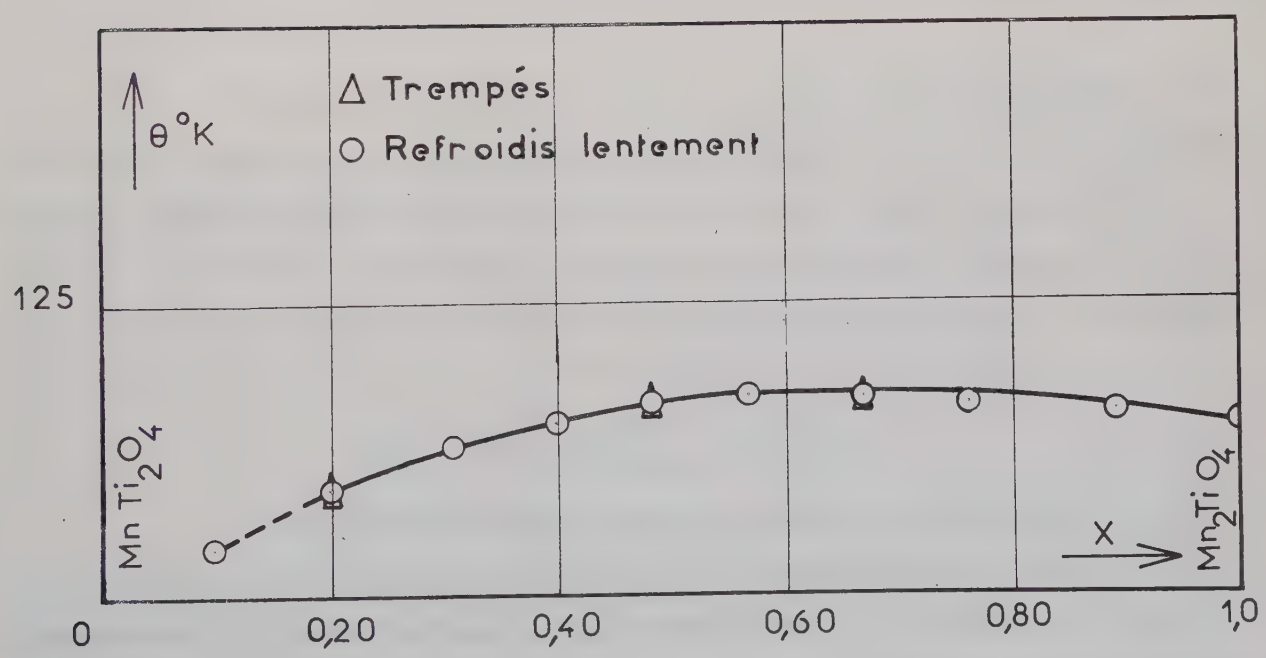

Δ Trempés
○ Refroidis lentement
θ °K
125
$MnTi_2O_4$
Mn_2TiO_4
X
0
0,20
0,40
0,60
0,80
1,0

FIG. 6

La variation est linéaire pour $0,20 \leqslant x \leqslant 0,80$. La courbe s'infléchit de manière sensiblement symétrique pour $x < 0,20$ et $x > 0,80$.

- 4 - PROPRIETES MAGNETIQUES :

La variation du point de CURIE en fonction de x est représentée par la figure 6. La courbe obtenue passe par un maximum très étalé correspondant sensiblement à $x = 0,70$.

Les points de CURIE ne diffèrent pas pour les échantillons ayant subi un refroidissement lent et ceux soumis à une trempe.

Les mesures d'aimantation ont été effectuées sur des échantillons qui ont été portés de 1 100 ° à 700 ° C en 2 heures, puis refroidis normalement à l'intérieur du four. La figure 7 donne, pour diverses compositions, la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué H_a à la température de l'hydrogène liquide.

La variation de la saturation absolue en fonction de la composition est donnée par la figure 8, la courbe obtenue est sensiblement une droite.

L'étude radiocristallographique des deux termes extrêmes de la série a montré que $MnTi_2O_4$ était normal et Mn_2TiO_4 inverse : le titane, que son degré d'oxydation soit 3 ou 4, occupe dans l'un et l'autre cas les sites B. Il est donc raisonnable de supposer que dans les solutions solides correspondantes l'essentiel du titane se trouve également en B, le manganèse occupant le reste des sites B et les sites A, d'où l'écriture :

$$Mn^{2+}\left[Mn_x^{2+}\,Ti_{2(1-x)}^{3+}\,Ti_x^{4+}\right]O_4$$

Cette distribution peut rendre compte de la variation régulière du paramètre et de la variation linéaire de l'aimantation en fonction de la composition, les substitutions se produisant dans les seuls sites B et les sites A étant occupés essentiellement par le manganèse pour tous les termes de la solution solide.

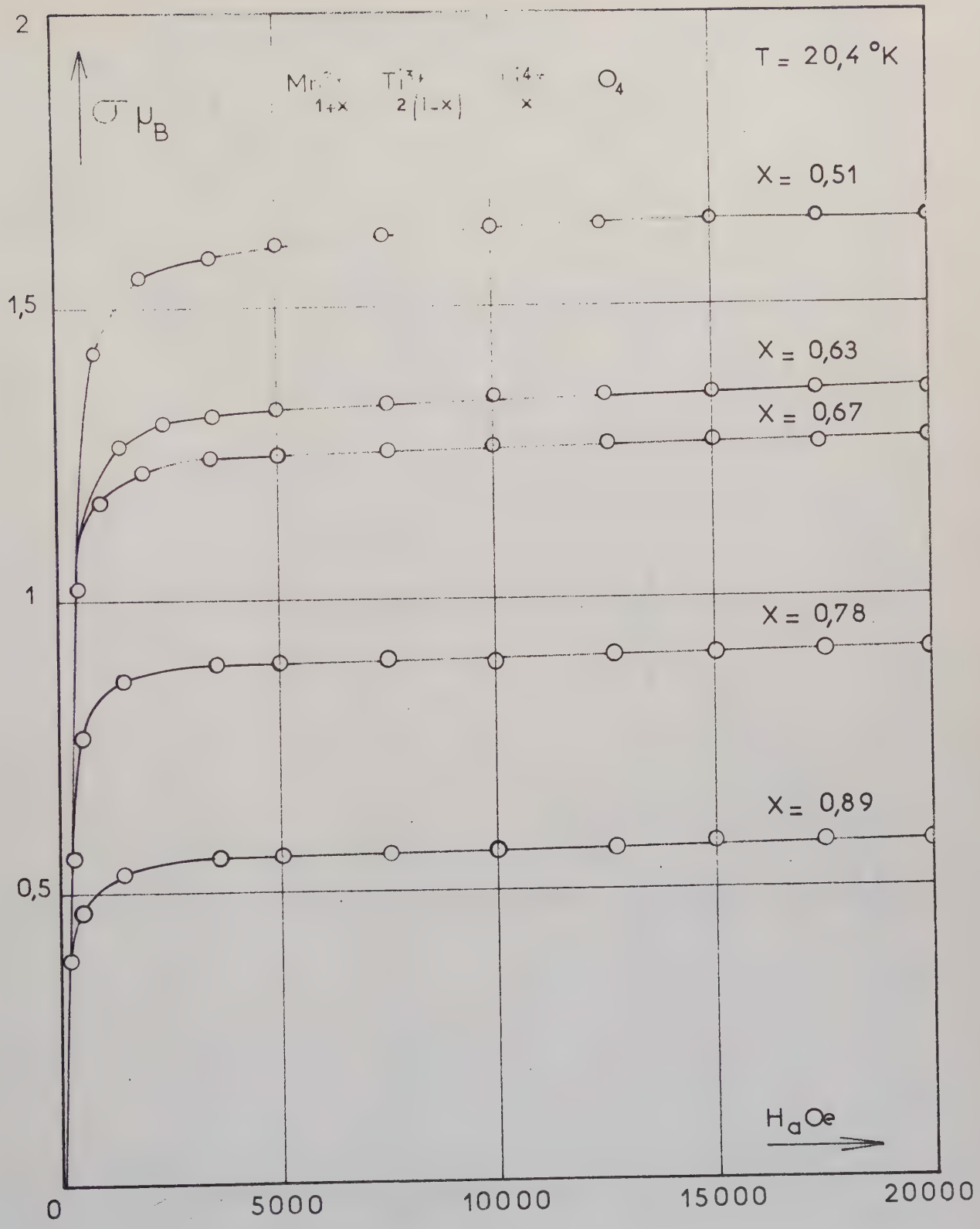

2
1,5
1
0,5
0
5000
10000
15000
20000
T = 20,4 °K
X = 0,51
X = 0,63
X = 0,67
X = 0,78
X = 0,89
H a Oe

FIG. 7

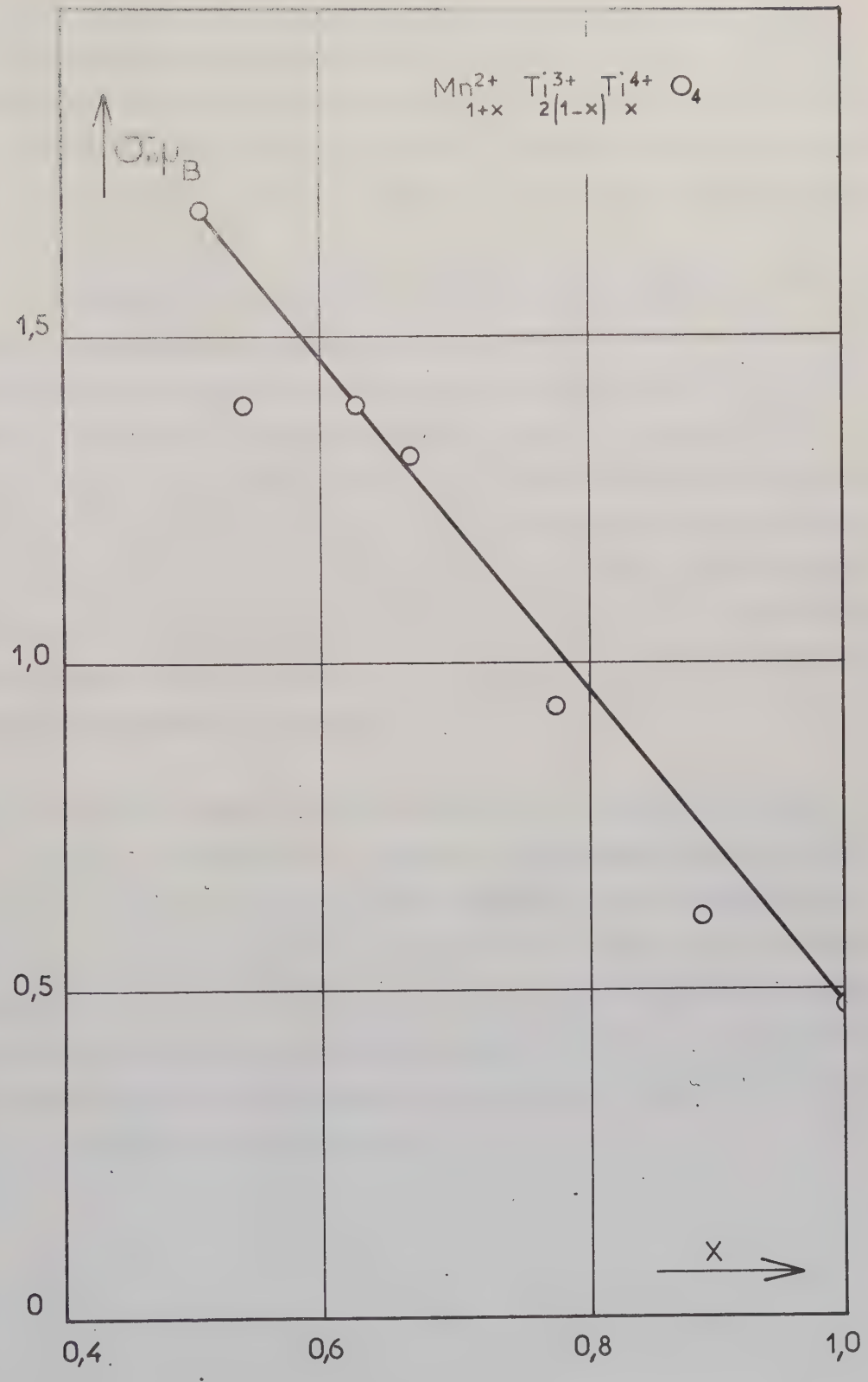


FIG. 8

Les valeurs trouvées pour l'aimantation à saturation sont légèrement plus élevées que celles prévues par la théorie de L. NEEL ; cette différence est d'autant plus sensible que x est plus élevé. Il semble que pour les solutions solides riches en Mn^{2+}, donc de composition proche de Mn_2TiO_4, les remarques faites à propos de la structure magnétique de $Mn_2TiO_4\beta$ restent valables.

L'aimantation des spinelles dont la composition est voisine de x = 0,5 varie sensiblement avec les traitements thermiques effectués. Pour x = 0,54 par exemple l'aimantation du produit ayant subi un recuit est de $1,70\mu_B$ et celle du produit trempé de $1,40\mu_B$. La distribution proposée rend compte de ce phénomène, si on admet que la répartition des cations est plus désordonnée à haute qu'à basse température et que la distribution figée par la trempe correspond à une certaine migration des atomes de titane du sous-réseau B vers le sous-réseau A. L'aimantation du sous-réseau A étant prépondérante, le passage du titane en A entraîne une diminution de l'aimantation résultante.

REMARQUE : Aucune solution solide dérivant de la variété quadratique $Mn_2TiO_4\alpha$ n'a pu être obtenue. La présence d'une quantité de titane trivalent d' 1 % environ suffit pour que cette phase de basse température ne se forme pas. Il semble que l'établissement d'un ordre dans les sites B soit impossible dès que des ions étrangers y font leur apparition en quantité suffisante. Cette exigence de pureté explique d'ailleurs que $Mn_2TiO_4\alpha$ n'ait jamais été obtenu antérieurement par aucun des auteurs qui se sont intéressés à l'orthotitanate de manganèse.

- IV -

SPINELLES DU VANADIUM TRIVALENT

- 1 - PREPARATION :

La préparation des solutions solides $Mn^{2+}_{1+x} V^{3+}_{2(1-x)} Ti^{4+}_{x} O_4$ à base de vanadium trivalent s'effectue à partir d'un mélange aussi intime que possible, et en proportions voulues de TiO_2, de V_2O_5 et de carbonate de manganèse. Les divers traitements thermiques auxquels est soumis un même échantillon sont donnés par le tableau suivant :

TABLEAU 11

Nature de l'atmosphère gazeuse	Température (°C)	Durée (h)
H_2 saturé en vapeur d'eau à 25 °C	500	10
"	1 000	10
"	1 000	10
Azote R	1 200	10

Ces traitements sont identiques à ceux utilisés pour l'élaboration de Mn_2TiO_4, mais en plus petit nombre, car la présence d'un ion trivalent augmente sensiblement la vitesse de réaction.

Le traitement à 500°C permet de réduire V_2O_5 sans volatilisation. La réduction est terminée après le second passage à 1 000°C Le traitement final à 1 200°C permet d'obtenir un produit parfaitement homogène.

- 2 - CONTROLE CHIMIQUE et RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE :

Le pouvoir réducteur des produits obtenus a été dosé de la manière suivante :

Une quantité suffisante de sulfate ferrique est dissoute dans une solution d'acides sulfurique et phosphorique concentrés. Un chauffage prolongé

jusqu'à ébullition sous un lent courant d'azote R chasse la totalité de l'air éventuellement dissous. Après refroidissement de la solution une quantité connue du produit à doser est introduite dans la solution qui est à nouveau portée à ébullition dans les mêmes conditions que précédemment jusqu'à dissolution totale.

Le fer ferreux formé est dosé à l'aide d'une solution titrée de bichromate de potassium. On en déduit le pouvoir réducteur global. Celui-ci correspond dans tous les cas à la présence de la totalité du vanadium à l'état V^{3+}, l'erreur moyenne est inférieure à 1 %.

L'analyse radiocristallographique indiquant la présence d'une seule phase de type spinelle, nous en déduisons que le manganèse et le titane possèdent respectivement les degrés d'oxydation 2 et 4. D'où la formule :

$$M^{2+}_{1+x}\ V^{3+}_{2(1-x)}\ Ti^{4+}_{x}\ O_4$$

Une première série d'échantillons a été refroidie sous azote R selon le mode défini au chapitre I. Une seconde série a été trempée dans l'eau à partir de 1 200°C. Nous avons vérifié que ces traitements thermiques ne modifiaient ni la composition des divers échantillons ni leurs propriétés cristallographiques.

- 3 - DETERMINATION du PARAMETRE :

Nous avons déterminé pour chaque composition la valeur a du paramètre cristallin de la maille cubique. La figure 9 montre que le paramètre croît régulièrement avec x comme dans le cas des spinelles à base de titane trivalent : la contraction résultant du remplacement d'un ion V^{3+} par un ion Ti^{4+} est plus que compensée par la dilatation résultant de la substitution à un autre ion V^{3+} d'un ion Mn^{2+} très volumineux. La variation est sensiblement linéaire sauf pour les compositions proches de MnV_2O_4 pour lesquelles l'écart à la loi de VEGARD est plus accentué. On est tenté d'en conclure que la variation de la distribution cationique s'effectue de manière régulière.

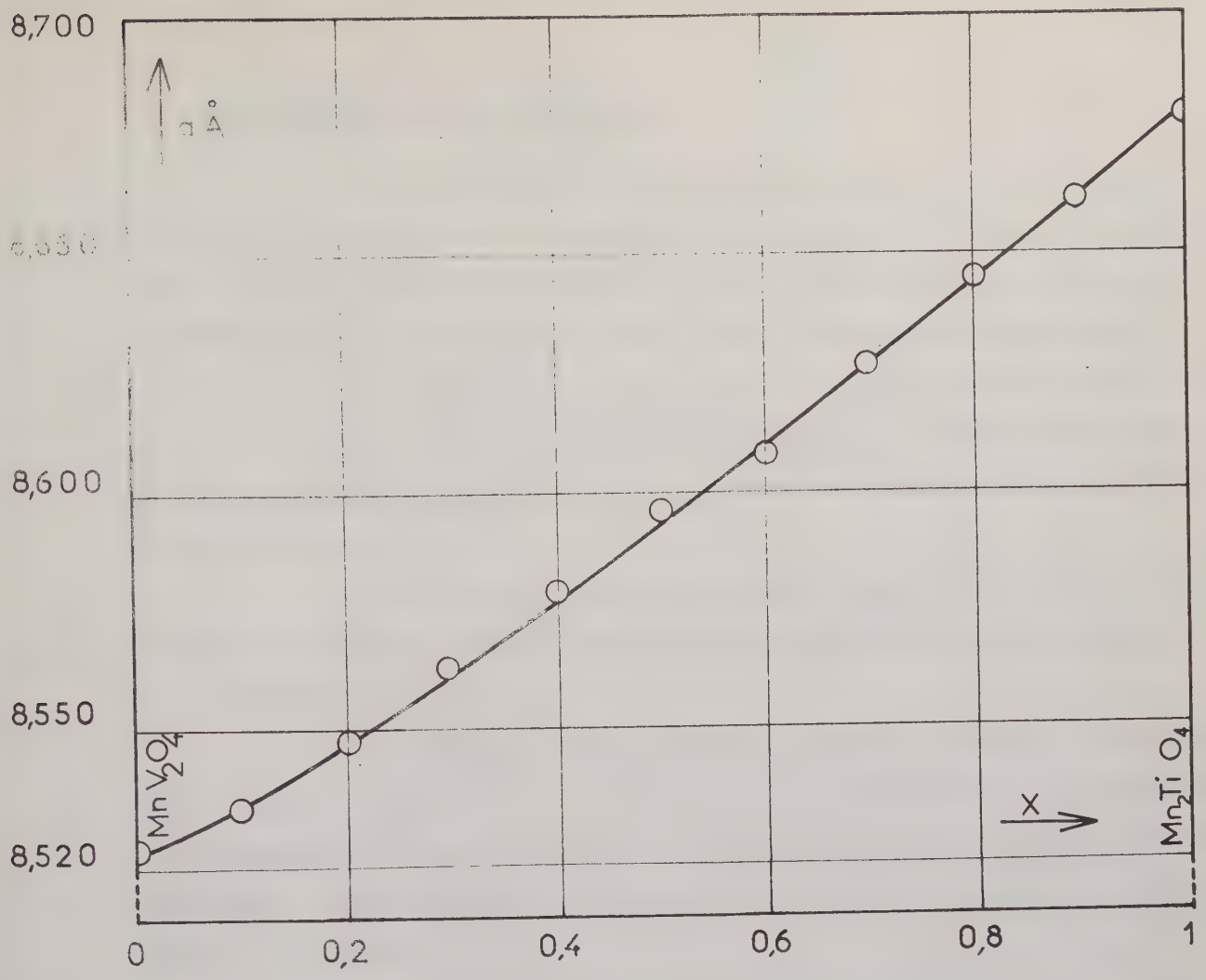

8,700
a Å
8,600
8,550
8,520
Mn V2 O4
X
Mn2 Ti O4
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1

FIG. 9

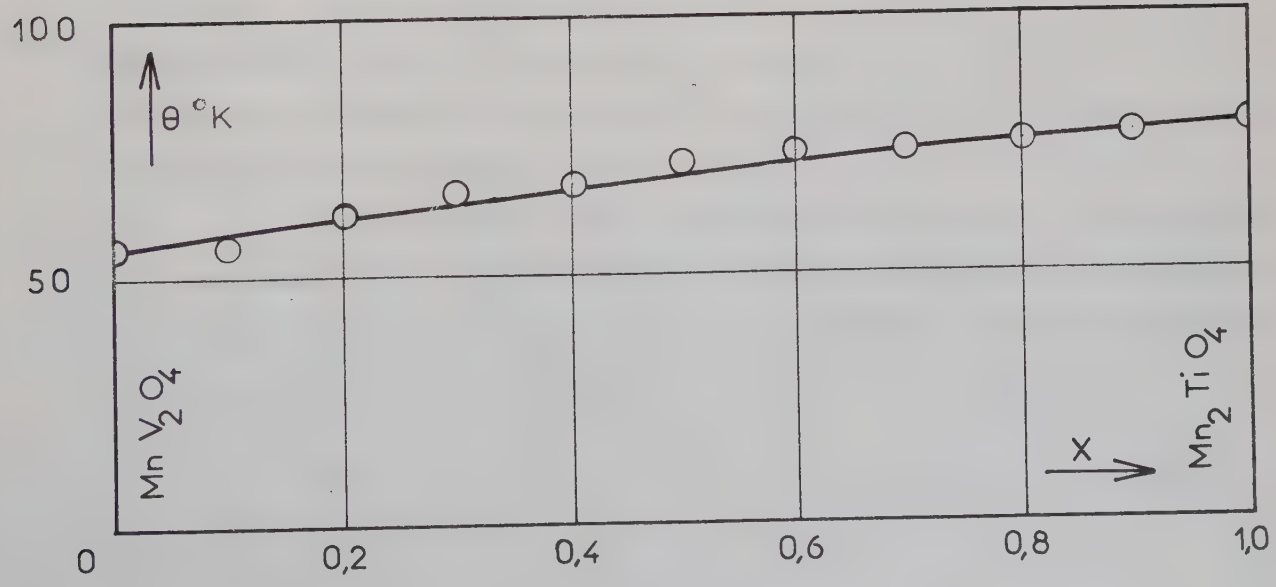

100
θ °K
50
Mn V2 O4
X
Mn2 Ti O4
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0

FIG. 10

- 4 - PROPRIETES MAGNETIQUES :

La courbe de la figure 10 traduit la variation du point de CURIE θ_c°K en fonction de x. Lorsque x augmente, θ_c°K croît régulièrement de 56°K, valeur en accord avec celle précédemment donnée par PLUMIER (23) pour MnV_2O_4, jusqu'à 78°K, valeur correspondant à $Mn_2TiO_4\beta$. Cet accroissement peut s'expliquer par le passage progressif d'interactions A-B plus faibles correspondant à la structure normale de MnV_2O_4 aux interactions A-B plus fortes qui caractérisent Mn_2TiO_4 de type inverse.

Il n'a pas été mis en évidence, pour une même valeur de x, de variation sensible de θ_c°K entre les échantillons refroidis lentement et les échantillons trempés.

Le faisceau de courbes de la figure 11 donne, à 20,4°K et pour diverses compositions, la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué. Ces résultats sont relatifs à des échantillons refroidis lentement. Les échantillons trempés accusent une très légère augmentation de l'aimantation.

Pour des valeurs de x comprises entre 0,3 et 1, domaine dans lequel, d'après les courbes d'aimantation, les extrapolations sont admissibles, nous avons tracé sur la figure 12 la variation en fonction de x de $\sigma_0\ \mu_B$, valeur de l'aimantation à 0°K. La décroissance régulière de l'aimantation, dans cet intervalle de composition peut s'expliquer qualitativement par l'apparition d'ions Mn^{2+} en quantités régulièrement croissantes dans les sites octaédriques.

On constate, pour les faibles valeurs de x, que la saturation est loin d'être atteinte dans des champs de 20 000 Œ, indice d'une forte anisotropie magnétique à basse température, anisotropie qui d'ailleurs diminue quand x augmente.

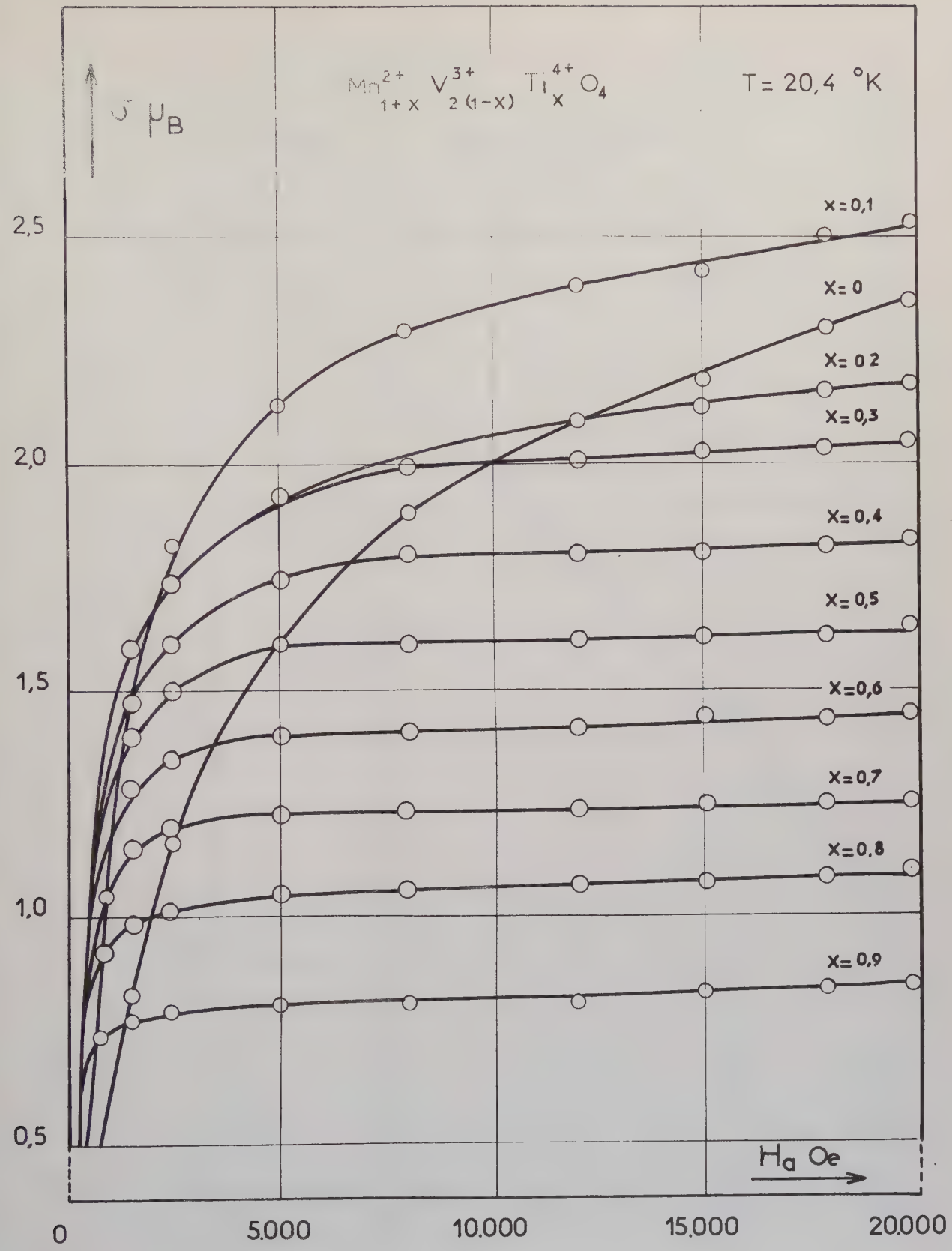

σ μB
$Mn^{2+}_{1+x}\ V^{3+}_{2(1-x)}\ Ti^{4+}_{x}\ O_4$
T = 20,4 °K
x = 0,1
X = 0
X = 0 2
X = 0,3
X = 0,4
X = 0,5
X = 0,6
X = 0,7
X = 0,8
X = 0,9
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0
5.000
10.000
15.000
20.000
Ha Oe

FIG. 11

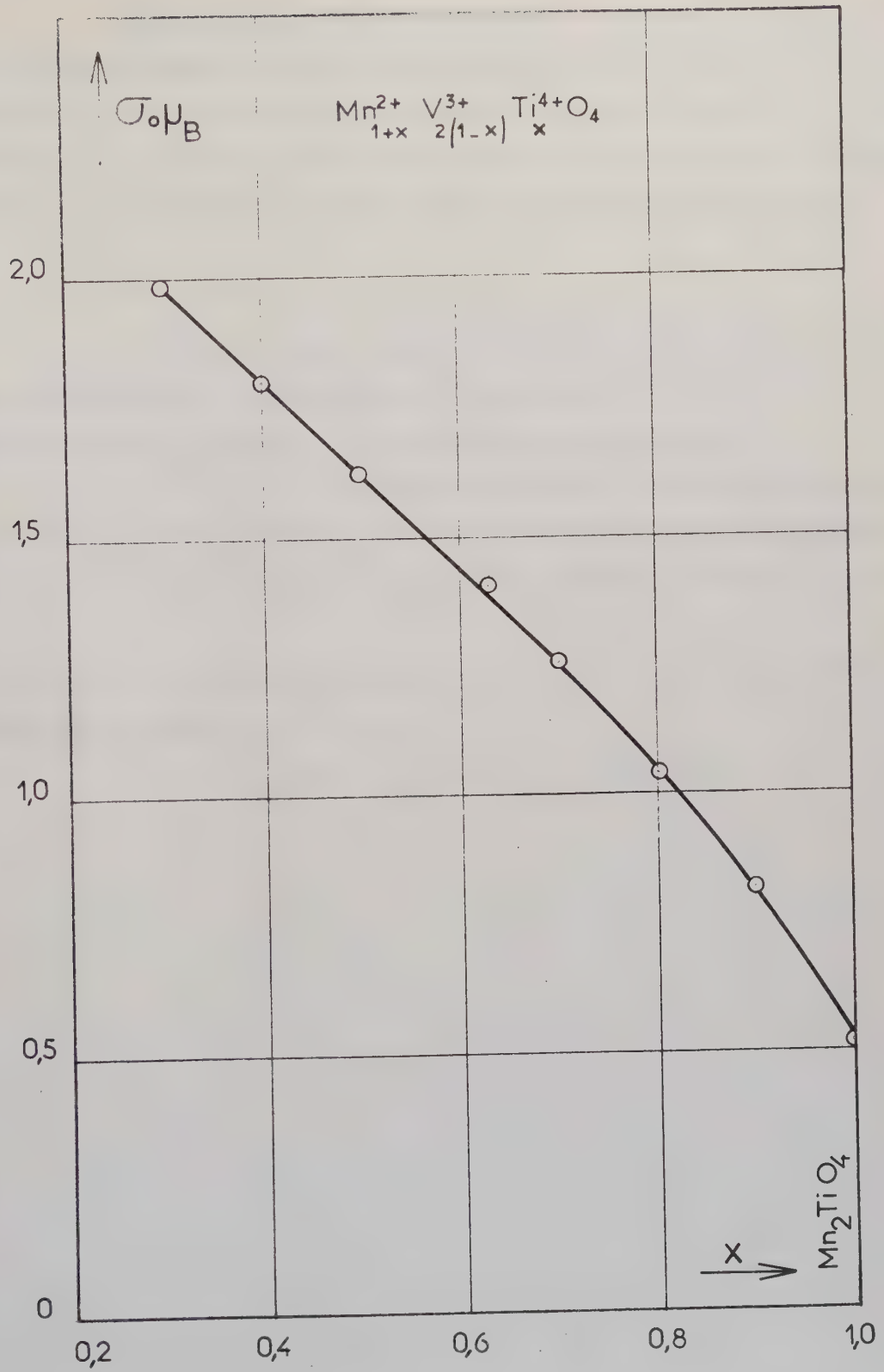

$\sigma_0\mu_B$
$Mn^{2+}_{1+x}\ V^{3+}_{2(1-x)}\ Ti^{4+}_{x}O_4$
2,0
1,5
1,0
0,5
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
x
Mn_2TiO_4

FIG. 12

Pour des valeurs de x comprises entre 0 et 0,3 il semble raisonnable d'admettre une structure magnétique du type YAFET-KITTEL analogue à celle étudiée par R. PLUMIER (23) par diffraction de neutrons sur MnV_2O_4. Cette structure triangulaire évoluerait au fur et à mesure du passage de la distribution de type normal à la distribution inverse.

La variation pratiquement linéaire en fonction de la composition du paramètre, et surtout de l'aimantation à 0°K, conduit à admettre une évolution régulière de la distribution des cations :

Ti^{4+} et V^{3+} occupent des sites B, comme dans les phases extrêmes Mn_2TiO_4 et MnV_2O_4. Au fur et à mesure de l'augmentation de x deux ions V^{3+} sont remplacés dans les sites B par un ion Mn^{2+} et un ion Ti^{4+}.

La formule des solutions solides à base de vanadium trivalent s'écrit alors :

$$Mn^{2+} \left[Mn_x^{2+} V_{2(1-x)}^{3+} Ti_x^{4+} \right] O_4$$

- V -

SPINELLES DU CHROME TRIVALENT

- 1 - PREPARATION :

Il est possible de préparer également des solutions solides de structure spinelle dérivées de $Mn_2TiO_4\beta$ dans lesquelles deux ions chrome trivalents remplacent un ion Mn^{2+} et un ion Ti^{4+}. La formule de ces solutions solides est $Mn^{2+}_{1+x}\ Cr^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}\ O_4$, avec un domaine d'existence qui s'étend de x = 0 à x = 1. Les compositions limites correspondent donc au chromite $MnCr_2O_4$ (x = 0) et à l'orthotitanate Mn_2TiO_4 (x = 1).

L'expérience montre que le mode de préparation donnant les produits les mieux cristallisés est la coprécipitation des hydroxydes, le manganèse se trouvant en large excès.

Le coprécipité obtenu par la méthode précédemment décrite est séché à l'étuve, puis il subit des traitements thermiques qui diffèrent selon la composition choisie.

Pour les valeurs de x supérieures à 0,50, les traitements thermiques et les atmosphères utilisées sont les mêmes que dans le cas de la série du vanadium trivalent.

L'analyse chimique montre que pour $0 \leqslant x \leqslant 0,50$ les produit obtenus dans les mêmes conditions possèdent un "pouvoir oxydant" : 5 à 10 % du manganèse présent se trouvent à l'état d'ions Mn^{3+}. La formation des ions Mn^{3+} coïncide avec l'apparition d'une seconde phase, que son mauvais état de cristallisation n'a pas permis d'identifier. Ce "pouvoir oxydant" disparaît totalement lorsque la préparation est effectuée sous un courant d'hydrogène commercial. Les différents traitements thermiques relatifs à ces compositions sont décrits dans le tableau 12.

TABLEAU 12

Nature de l'atmosphère	Température (°C)	Durée (h)
Hydrogène commercial	500	10
"	1 000	10
Azote R	1 000	10
"	1 200	10

Dans toutes les solutions solides obtenues l'excès de manganèse précipité se transforme en oxyde MnO ; cet oxyde est éliminé, avant le dernier traitement thermique, par lavage à l'acide chlorhydrique $\frac{N}{10}$.

- 2 - CONTROLES ANALYTIQUES :

Le contrôle radiocristallographique montre la présence exclusive d'une phase spinelle.

L'essentiel de la méthode de dosage du "pouvoir oxydant" a été décrit au chapitre précédent à propos du dosage du "pouvoir réducteur" toutefois ici le fer est introduit, non pas à l'état ferrique, mais à l'état ferreux et on dose le fer ferrique formé. Les spinelles contenant du chrome étant très difficilement solubles, le mélange sulfophosphorique a été remplacé par l'acide phosphorique seul.

Les divers éléments présents sont dosésquantitativement par fluorescence X. Les conditions expérimentales sont analogues à celles décrites pour les spinelles du titane trivalent.

Pour le dosage du titane, nous avons également fait appel à la raie Kα, le monochromateur étant en fluorure de lithium. Par contre, pour éviter toute interférence , le cristal analyseur utilisé pour le manganèse et le chrome est en topaze, les mesures ont été effectuées respectivement à partir des raies Kα du chrome (λ = 2, 291 Å) et Kβ du manganèse (λ = 1, 910 Å).

Pour le chrome et le titane qui précipitent totalement lors de la préparation, nous avons retrouvé les quantités de Cr et de Ti utilisées au départ ; nous en déduisons la valeur de x correspondant à chaque échantillon. Le tableau 13 permet de comparer pour les diverses compositions la teneur en manganèse calculée et la teneur déterminée analytiquement.

TABLEAU 13

x	Mn % calculé	Mn % observé
0,10	27,1	27,5
0,20	29,7	29,7
0,30	32,1	33,2
0,40	34,6	34,1
0,50	37,1	36,7
0 60	39,6	38,8
0 70	42,1	42,5
0,80	44,5	44,7
0,90	47 0	46,5

Une première série d'échantillons a été refroidie lentement sous azote R selon la méthode décrite au chapitre I. Une seconde série a été trempée dans l'eau à partir de 1 200°C. Nous avons vérifié que ces traitements thermiques ne modifiaient ni la composition des divers échantillons ni leurs propriétés cristallographiques.

- 3 - DETERMINATION du PARAMETRE :

Nous avons déterminé pour chaque composition la valeur a du paramètre cristallin de la maille cubique. La figure 13 montre que le paramètre varie de façon sensiblement linéaire avec x. La dilatation de la maille cristalline pour des valeurs croissantes de x s'explique par la substitution en quantités égales des ions Mn^{2+} et Ti^{4+} aux ions Cr^{3+} moins volumineux.

La variation régulière en fonction de x du paramètre, qui ne s'écarte que très faiblement de la loi de VEGARD, correspondrait au remplacement progressif du chrome par le manganèse et le titane dans les seuls sites B, la structure passant sans discontinuité de celle du spinelle normal $Mn\left[Cr_2\right]O_4$ à celle du spinelle inverse $Mn\left[MnTi\right]O_4$. L'évolution de la distribution cationique serait donc très voisine de celle précédemment mise en évidence pour le titane III et le vanadium III.

- 4 - PROPRIETES MAGNETIQUES :

La figure 14 traduit la variation du point de CURIE en fonction de x.

La figure 15 donne, pour les valeurs de x comprises entre 0,5 et 1, les variation à 20,4°K du moment magnétique en fonction du champ extérieur H_a. Nous n'avons pas observé de variations significatives entre les échantillons refroidis lentement et les échantillons trempés.

Ces courbes laissent apparaître un paramagnétisme superposé à des propriétés ferrimagnétiques. La figure 16 montre que la saturation absolue est d'autant plus faible que x est plus grand. La variation en fonction de x n'est toutefois pas linéaire.

Cette propriété pourrait s'expliquer soit par une certaine migration d'ions titane dans les sites A, soit par une évolution de la structure magnétique, soit même simultanément par les deux phénomènes.

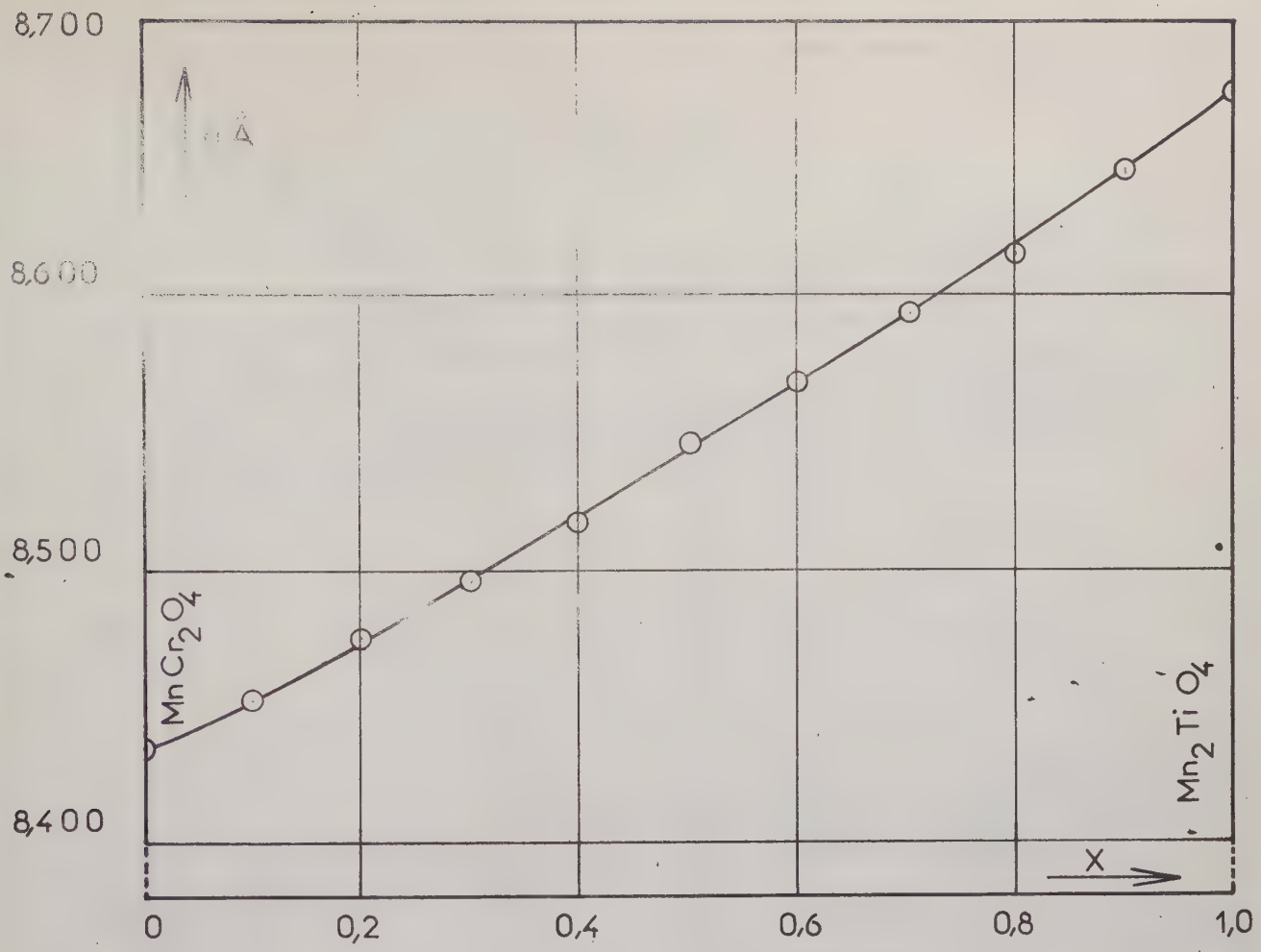

8,700
Å
8,600
8,500
8,400
$MnCr_2O_4$
Mn_2TiO_4
X
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0

FIG . 13

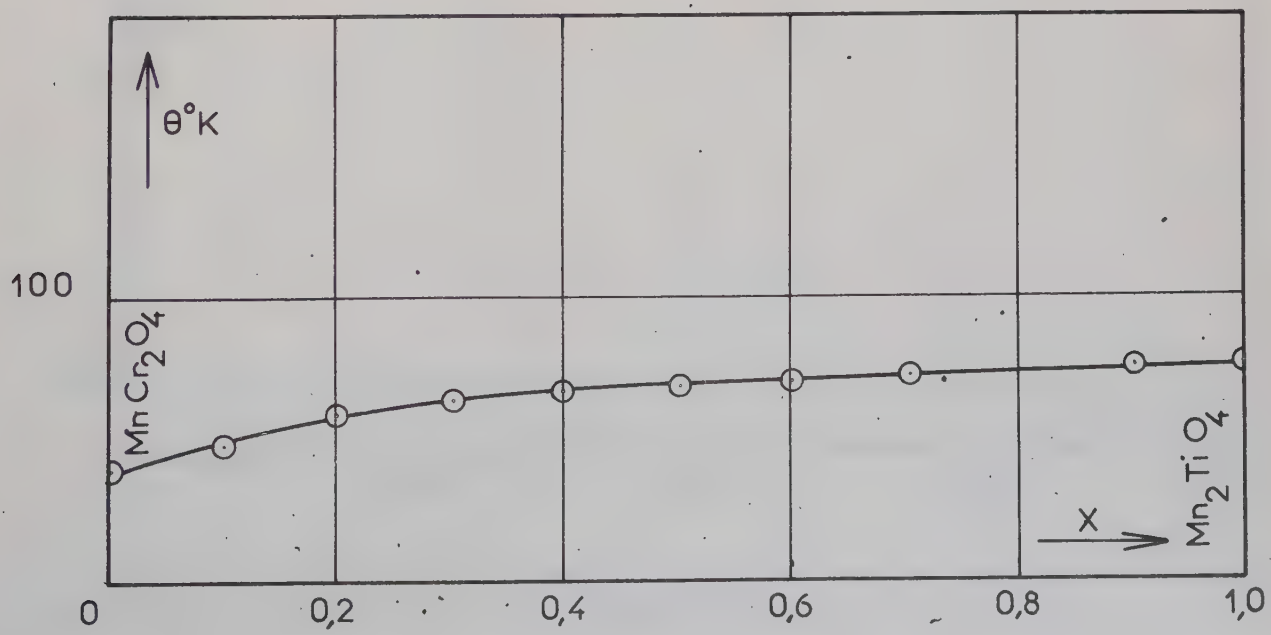

θ°K
100
$MnCr_2O_4$
Mn_2TiO_4
X
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0

FIG. 14

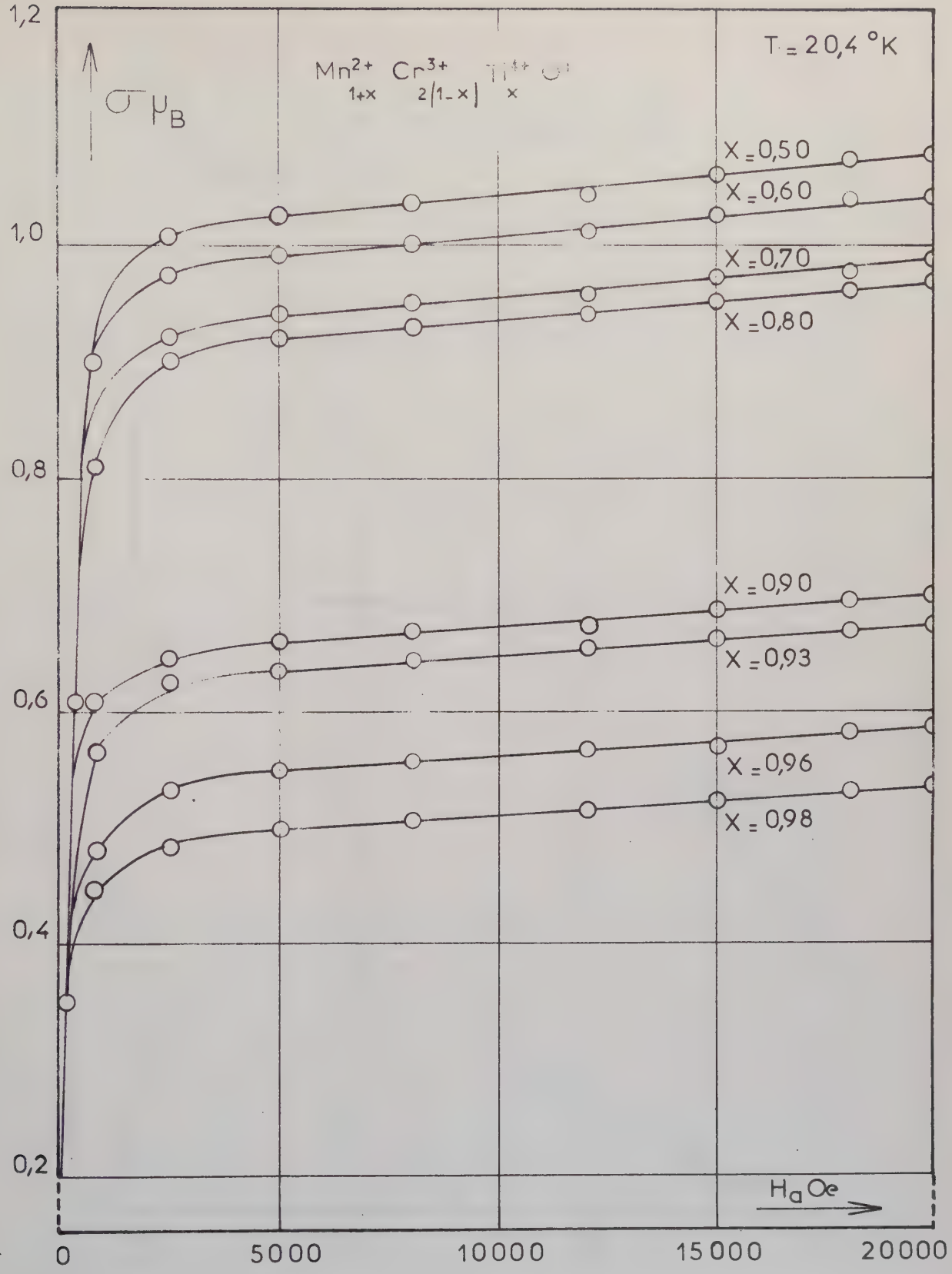

1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
σ μB
Mn2+ Cr3+ Ti4+ O2-
1+x 2(1-x) x
T = 20,4 °K
X = 0,50
X = 0,60
X = 0,70
X = 0,80
X = 0,90
X = 0,93
X = 0,96
X = 0,98
Ha Oe
0
5000
10000
15000
20000

FIG. 15

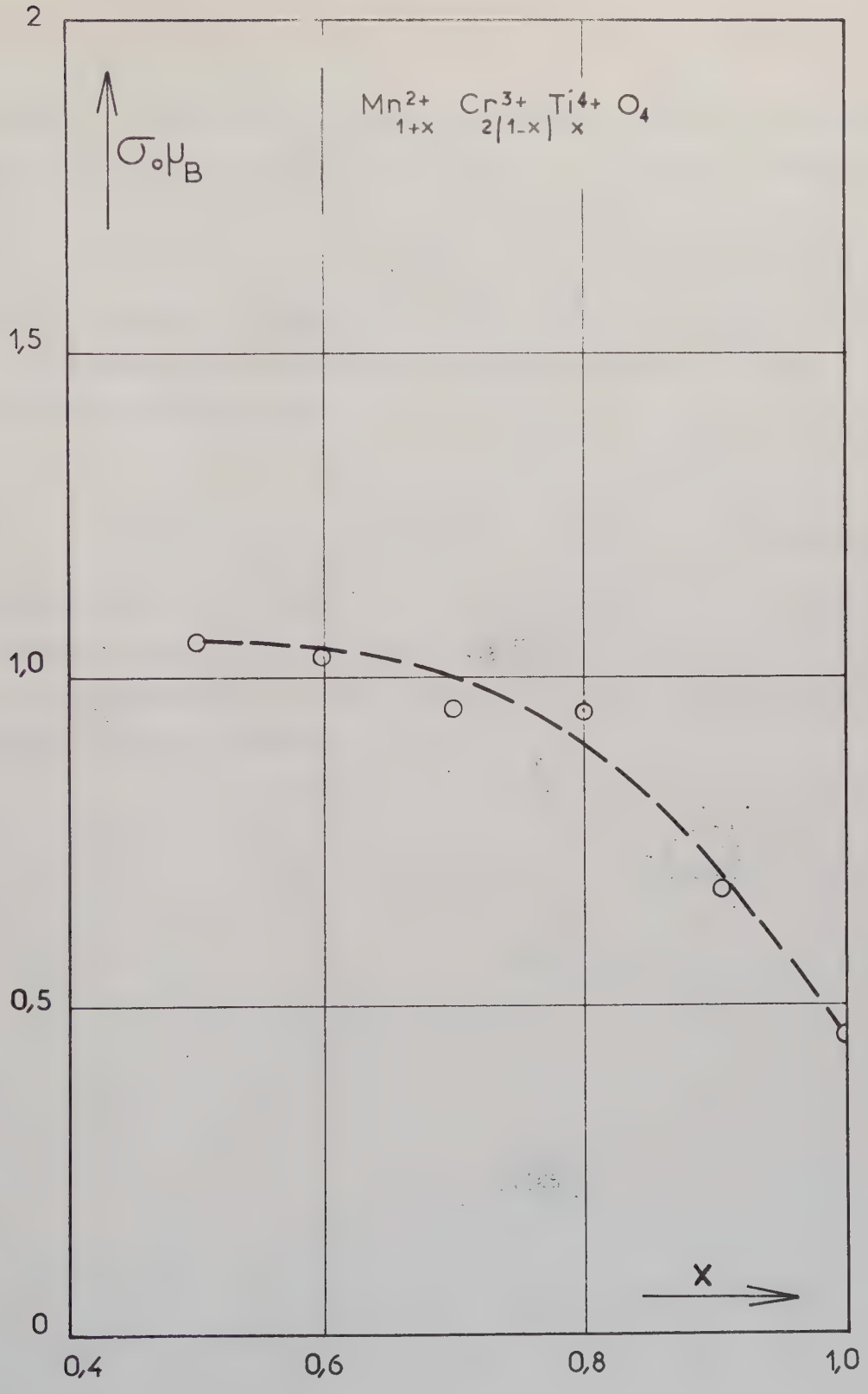


FIG. 16

La variation régulière du paramètre en fonction de la composition semble écarter la première hypothèse. La structure magnétique complexe de $MnCr_2O_4$ rend par contre la seconde très probable. HASTINGS et CORLISS (24) ont montré en effet que le modèle ferrimagnétique avec disposition des spins en spirale, proposé par LYONS, KAPLAN, DWIGHT et MENGUK (25), rend compte avec une bonne approximation des résultats obtenus par diffraction neutronique.

Il est donc raisonnable d'admettre que pour l'ensemble des solutions solides $Mn^{2+}_{1+x}Cr^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}O_4$ les sites A sont occupés essentiellement par des ions Mn^{2+} et que l'évolution de la structure magnétique joue probablement un rôle prépondérant dans l'interprétation de la saturation absolue observée.

CONCLUSIONS

Le travail a porté sur l'orthotitanate de manganèse Mn_2TiO_4 et sur les solutions solides $Mn^{2+}_{1+x}M^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}O_4$ de type spinelle obtenues par substitution progressive à un ion Mn^{2+} et un ion Ti^{4+} de deux ions titane, vanadium ou chrome trivalent.

Pour la première fois Mn_2TiO_4 a pu être préparé avec une pureté suffisante pour permettre la mise en évidence de deux formes allotropiques : une variété de basse température α quadratique dérivée de la structure spinelle ; une variété de haute température β de type spinelle. La transformation s'effectue vers 770°C.

Les deux formes α et β sont ferrimagnétiques, les températures de CURIE étant respectivement de 69° et de 78°K.

L'analyse radiocristallographique montre que $Mn_2TiO_4\beta$ possède un taux d'inversion d'au moins 90 % ; la précision de cette méthode est toutefois limitée par la proximité des facteurs atomiques de diffusion des ions Ti^{4+} et Mn^{2+}.

Les divers traitements thermiques effectués sur $Mn_2TiO_4\beta$ n'entraînent aucune variation mesurable de la saturation absolue, qui reste sensiblement égale à 0,5 μ_B ; cette indifférence de la répartition cationique à l'influence de la température suggère que la distribution est en fait parfaitement inverse.

Il est raisonnable d'admettre que dans le réseau de $Mn_2TiO_4\alpha$ le taux d'inversion est également de 100 %, la distorsion de la maille résultant de l'établissement d'un ordre entre les ions Ti^{4+} et Mn^{2+} dans les sites octaédriques. Une teneur en ions trivalents (Ti^{3+}, V^{3+} ou Cr^{3+}) d'1 % environ empêche toute formation de la phase α ; l'étude des solutions solides

$Mn^{2+}_{1+x}M^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}O_4$ montrant que Ti^{3+}, V^{3+} ou Cr^{3+} se placent dans les sites B, on peut y voir une confirmation de l'existence d'un ordre cristallographique dans ces sites.

La saturation absolue de $Mn_2TiO_4\beta$ est faible ($0,5\ \mu_B$) mais non négligeable. Or le schéma de NEEL avec deux sous-réseaux saturés prévoit une aimantation nulle pour une distribution parfaitement inverse, $Mn_2TiO_4\beta$ possédant alors un caractère antiferromagnétique. Les mesures effectuées sur les solutions solides montrant que l'aimantation prépondérante est toujours celles du sous-réseau A, l'origine de l'aimantation observée se trouve probablement dans une structure magnétique plus complexe. En tout état de cause une inversion légèrement différente de 100 %, dans la marge d'erreur de la détermination cristallographique, ne rendrait pas compte, dans le cadre du modèle de NEEL, du sens de l'aimantation observée.

Une étude par diffraction de neutrons permettrait de préciser la structure magnétique des deux variétés de Mn_2TiO_4, sans donner toutefois d'informations supplémentaires sur la distribution des cations. Les facteurs de diffraction neutronique du titane et du manganèse sont en effet plus proches encore que les facteurs atomiques de diffusion de Ti^{4+} et Mn^{2+} pour la diffraction X.

Pour les trois séries de solutions solides $Mn^{2+}_{1+x}M^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}O_4$ du titane III, du vanadium III et du chrome III, les courbes représentant la variation du paramètre en fonction de la composition ont des formes différentes, mais toutes sont voisines de la droite correspondant à la loi de VEGARD. C'est là un premier argument en faveur d'une évolution régulière de la distribution des cations entre les deux termes extrêmes de ces trois séries : le spinelle normal MnM_2O_4 et le spinelle inverse Mn_2TiO_4, la distribution correspondant à la formule $Mn^{2+}\left[Mn^{2+}_{x}M^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}\right]_2O_4$.

Dans les séries du titane III et du vanadium III, la saturation absolue varie linéairement en fonction de la composition, respectivement pour $0,5 < x < 1$ et $0,3 < x < 1$. La distribution proposée ci-dessus rend bien compte de cette propriété pour les compositions correspondantes.

Dans la série du chrome III la variation de la saturation absolue n'est plus linéaire : si, d'après les données dont nous disposons, une migration des cations ne peut être absolument exclue, il est probable toutefois qu'une évolution de la structure magnétique joue un rôle prépondérant dans ce phénomène.

Tous nos spinelles contiennent simultanément du manganèse II dans les sites A et B, résultat qui est en bon accord avec la tendance de l'ion Mn^{2+} à occuper indifféremment les deux types de lacunes. Dans les spinelles substitués en titane III, en vanadium III et en chrome III, ces cations se placent en positions octaédriques ; cette préférence de Ti^{3+}, de V^{3+} et de Cr^{3+} a d'ailleurs été signalée par d'autres auteurs.

En fait la théorie du champ des ligandes montre que dans le cas de Mn^{2+} ($3d^5$), la stabilisation est la même, que la coordinence soit 4 ou 6. L'énergie de stabilisation due au champ des ligandes est plus importante dans les sites B que dans les sites A pour les ions Ti^{3+}, V^{3+} et surtout Cr^{3+}. Pour Ti^{3+} et V^{3+} la valeur plus élevée du "splitting" en est l'unique raison. A ce motif s'en ajoute un autre pour l'ion Cr^{3+} : la structure "high spin" de Cr^{3+} correspond exclusivement, dans le cas d'une symétrie octaédrique, à l'occupation des niveaux d'énergie 3d les plus bas.

Le titane occupe les sites octaédriques, que son degré d'oxydation soit III et IV. Dans le cas de l'ion Ti^{4+}, de petite taille et fortement chargé, les phénomènes de polarisation de l'oxygène, maintes fois évoqués pour expliquer les propriétés diélectriques des titanates, semblent expliquer de façon très valable la coordinence 6.

Les spinelles ferrimagnétiques obtenus représentent les premiers composés de ce type dans lesquels l'ion Mn^{2+} joue le rôle habituellement dévolue à son homologue Fe^{3+}.

BIBLIOGRAPHIE

(1) T.W.F. BARTH et E. POSNJAK - Z. Kristall. 82, 325/341 - 1932

(2) L. NEEL - Ann. de Phys. 3, 137/198 - 1948

(3) C. GUILLAUD - J. Phys. Rad. 12, 239/284 - 1951

C. GUILLAUD - Rev. Mod. Phys. 25, 64/74 - 1953

C. GUILLAUD - Proc. I.E.E. 104 B , 165/173 - 1957

(4) E.J.W. VERWEY et E.L.HEILMANN - J. Chem. Phys. 174/180, 181/187 - 1947

(5) E.W. GORTER - Philips Res. Rep. 9, 295/320, 321/365, 403/443 1954

(6) International Tables for X-Ray Cristallography : The Kynoch Press Birmingham 1952 - Vol I - 340

(7) E.J.W. VERWEY, F. de BOER and J.H. Van SANTEN - J. Chem. Phys. 16, 1091/1092 - 1948

(8) Y. YAFET et C. KITTEL - Phys. Rev. 87, 290/294 - 1952

(9) T.A. KAPLAN - Phys. Rev. 116, 888/889 - 1959

(10) K. LIST - Ber. 11, 1514 - 1878

(11) STÖCKER et R. COLLONGUES - C.R. 245, 431 - 1957

(12) A. LECERF - Thèse (Ann. Chim. 13, 7 - 1962)

(13) HUBER - Thèse PARIS - 1959

(14) International tables for X-Ray Crystallography : The Kynoch Press Birmingham 1962 - Vol III - 201

(15) R.W. JAMES - The Cristalline State-Bell - Vol II - Appendice III 1950

(16) F. BERTAUT - C.R. 230, 213/215 - 1950

(17) G. VILLERS et R. BUHL - Journal de Physique - (à paraître)

(18) J. GRIEVE et J. WHITE - J. Roy. Tech. Coll., Glasgow 4, 660 - 1940

(19) V.I. MUSIKHIN et O.A. ESIN - J. Chim. Phys. U.R.S.S. - 32, 1372 - 1958

(20) S. HOLGERSON et A. HERLIN - Z. Anorg. Allg. Chem. 198, 69, 1931

(21) D.G. WICKHAM, N. MENYNK et K. DWIGHT - Phys. and Chem. Solids. 20, 316, 1961.

(22) International tables for X-Ray Cristallography : The Kynoch Press Birmingham 1962 - Vol III - 257

(23) R. PLUMIER - C.R. 255, 2244/2246 - 1962

(24) J.M. HASTINGS et L.M. CORLISS - Physical Review 126 ,556/565 - 1962

(25) D.H. LYONS, T.A. KAPLAN, K. DWIGHT, N. MENYUK -Physical Review 126, 540 - 1962

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et Approuvé
BORDEAUX, le Mars 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences
R. CALAS

Vu et Permis d'imprimer
BORDEAUX, le Mars 1965
Le Recteur de l'Académie de BORDEAUX
J. BABIN